

SÉRIE A, N° 331

N° D'ORDRE :

355

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

M. F. TROMBE

Ingénieur I. C. P.

1^{re} THÈSE. — ESSAI SUR LA MÉTALLURGIE DES ÉLÉMENTS RARES.

2^e THÈSE. — LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES MÉTAUX RARES.

Soutenues le 19 JUIL 1936 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

A. COTTON..... } *Examineurs.*
P. JOB..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

. 1936

SÉRIE A, N° 331

N° D'ORDRE :

355

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

M. F. TROMBE

Ingénieur I. C. P.

1^{re} THÈSE. — ESSAI SUR LA MÉTALLURGIE DES ÉLÉMENTS RARES.

2^e THÈSE. — LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES MÉTAUX RARES.

Soutenues le **Juillet 1936** devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

A. COTTON..... }
P. JOB..... } *Examinateurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1936

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires	{	H. LE CHATELIER. H. LEBESGUE. A. FERNBACH. A. LEDUC. Émile PICARD. Rémy PERRIER.		LÉON BRILLOUIN. GOURSAT. WALLERANT. GUILLET. PÉCHARD. FREUNDLER.		AUGER. BLAISE. DANGEARD. JANET LESPIEAU. MARCHIS. VESSIOT.
------------------------	--	---	--	---	--	--

PROFESSEURS

G. BERTRAND..... T Chimie biologique. M. CAULLERY..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés). G. URBAIN..... T Chimie générale. Émile BOREL..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique. Jean PERRIN..... T Chimie physique. H. ABRAHAM..... T Physique. E. CARTAN..... T Géométrie supérieure. M. MOLLIARD..... T Physiologie végétale. L. LAPICQUE..... T Physiologie générale. A. COTTON..... T Recherches physiques. J. DRACH..... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure. Charles FABRY.... T Enseignement de Physique. Charles PÉREZ.... T Zoologie. Léon BERTRAND.. T Géologie structurale et géologie appliquée. P. PORTIER..... T Physiologie comparée. E. RABAUD..... T Biologie expérimentale. M. GUICHARD..... Chimie minérale. Paul MONTEL..... T Théorie des fonctions et Théorie des transformations. P. WINTREBERT.. T Anatomie et histologie comparées. L. BLARINGHEN.. T Botanique. O. DUBOSQ..... T Biologie maritime. G. JULIA..... T Mécanique analytique et Mécanique céleste. C. MAUGUIN..... T Minéralogie. A. MICHEL-LÉVY. T Pétrographie. H. BÉNARD..... T Mécanique expérimentale des fluides. A. DENJOY..... T Application de l'analyse à la Géométrie. L. LUTAUD..... T Géographie physique et géologie dynamique. Eugène BLOCH... T Physique théorique et physique céleste. G. BRUHAT..... Physique. E. DARMOIS..... Enseignement de Physique. A. DEBIERNE..... T Physique Générale et Radioactivité. A. DUFOUR..... T Physique. (P. C. B.). L. DUNOYER..... Optique appliquée. A. GUILLIERMOND. T Botanique.	M. JAVILLIER.... Chimie biologique. L. JOLEAUD..... Paléontologie. ROBERT-LÉVY... Zoologie. F. PICARD..... Zoologie (Évolution des êtres organisés). Henri VILLAT.... T Mécanique des fluides applications. Ch. JACOB..... T Géologie. P. PASCAL..... T Chimie minérale. M. FRÉCHET..... T Calcul différentiel et Calcul intégral. E. ESCLANGON... T Astronomie. M ^{me} RAMART-LUCAS T Chimie organique. H. BÉGHIN..... T Mécanique physique et expérimentale. F' OCH..... Mécanique expérimentale des fluides. PAUTHENIER.... Physique (P. C. B.) De BROGLIE..... T Théories physiques. CHRÉTIEN..... Optique appliquée. P. JOB..... Chimie générale. LABROUSTE..... Physique du Globe. PRENANT..... Zoologie. VILLEY..... Mécanique physique et expérimentale. BOHN..... Zoologie (P. C. B.). COMBES..... Botanique (P. C. B.). GARNIER..... T Mathématiques générales. PÈRES..... Mécan. théor. des fluides. HACKSPILL..... Chimie (P. C. B.). LAUGIER..... Physiologie générale. TOUSSAINT..... Technique Aéronautique. M. CURIE..... Physique (P. C. B.). G. RIBAUD..... T Hautes températures. CHAZY..... T Mécanique rationnelle. GAULT..... Chimie (P. C. B.). CROZE..... Recherches physiques. DUPONT..... T Théories chimiques. LANQUINE..... Géologie. VALIRON..... Mathématiques générales. BARRADÉ..... Géologie structurale et géologie appliquée. MILLOT..... Zoologie (P. C. B.). F. PERRIN..... Théories physiques. VAVON..... Chimie organique. G. DARMOIS..... Calcul des Probabilités et Physique-mathématique.
---	--

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE
DE MA GRAND-MÈRE



A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES URBAIN

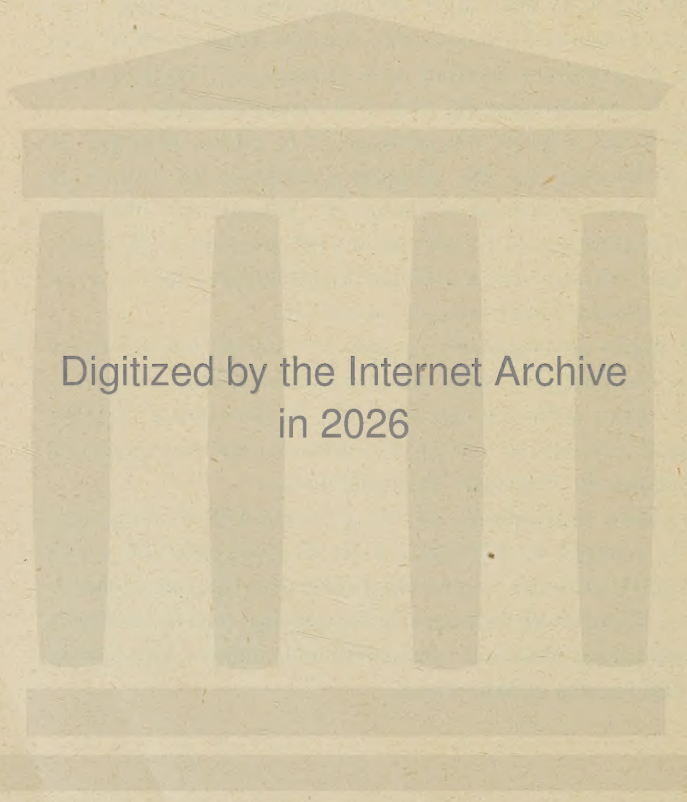
*Hommage de profonde gratitude
et de respectueuse affection.*

« L'isolement des métaux des terres rares et la détermination de leurs propriétés » constitue un sujet de recherche dont l'importance dépasse le cadre de ce travail. M. le Professeur Urbain, membre de l'Institut, a bien voulu me confier il y a six ans l'étude de cette question ; je dois à ses encouragements, à ses conseils, et à son appui matériel très large, les premiers résultats que j'expose ici ; qu'il me permette de lui exprimer ma bien vive reconnaissance.

Les essais à haute température et la partie chimique de mes recherches ont été effectués à l'Institut de Chimie de Paris ; je remercie bien vivement M. le Professeur Marquis, dont l'expérience et l'appui m'ont été précieux et M. Billy, chef des Travaux, qui a plus particulièrement suivi, avec un amical intérêt, l'évolution de ce travail.

La partie physique de cet exposé constitue une deuxième thèse. Les propriétés magnétiques remarquables du Gadolinium, dont nous avons, avec M. le Professeur Urbain, constaté l'existence, ont pu être déterminées avec précision à l'Institut de Physique de Strasbourg.

Je tiens à exprimer ici ma vive gratitude à M. le Professeur Weiss, membre de l'Institut, à M. le Professeur Fœx et à leurs collaborateurs. Il m'a été donné, avec une rare bienveillance à l'Institut de Physique de Strasbourg, tous les éléments scientifiques et matériels nécessaires pour mener à bien l'étude magnétique des métaux rares.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ESSAI SUR LA MÉTALLURGIE DES ÉLÉMENTS RARES

Par M. F. TROMBE

Ingénieur I. C. P.

INTRODUCTION

Le groupe des terres rares, dont tous les éléments sont isomorphes, se comporte chimiquement comme un élément unique. L'isolement de chaque espèce pure exige un long et difficile travail de cristallisation fractionnée, contrôlée constamment par différents moyens physiques (détermination du poids atomique, études magnétiques, études spectroscopiques et spectrographiques en rayons X, ultra-violet, infra-rouge, etc.). La constance des indications observées par ces moyens sur les fractions isolées permet de conclure à l'existence dans celles-ci d'un élément pur.

J'en insisterai pas sur les méthodes laborieuses et délicates qui ont permis, par exemple, à Georges Urbain en 1907 (1), après 15 000 cristallisations fractionnées de nitrates simples dans l'acide nitrique, de dédoubler l'ytterbium en néoytterbium et lutécium.

La liste des terres rares comprend actuellement 15 éléments trivalents de poids atomique croissant (du lanthane : 138,9 au lutécium : 175) auxquels il faut ajouter l'yttrium (88,93).

La variation du coefficient d'aimantation et du moment magnétique des éléments rares à l'état combiné, en fonction des numéros atomiques, est discontinue et composée de deux cycles bien distincts (fig. 1) (2) (3).

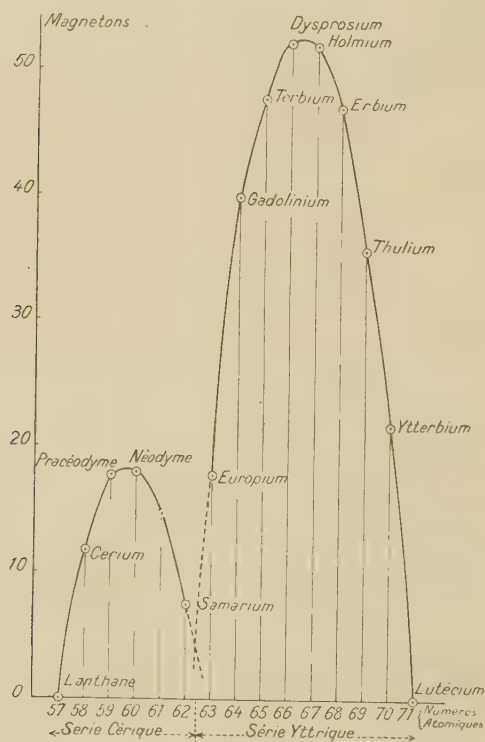


Fig. 1.

Le premier cycle, comprenant le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, l'élément 61 et le samarium, définit la série cérique ; le second cycle, composé de l'euro-
pium, du gadolinium, du terbium, du dysprosium, du
holmium, de l'erbium, du thulium, de l'ytterbium, et du

lutécium, constitue la série yttrique. L'yttrium, qui a donné son nom à cette série, qu'il accompagne dans les séparations fractionnées, n'y figure pas en raison de son poids atomique très différent.

Parmi ces 15 éléments, les uns sont relativement abondants, comme le cérium, le néodyme; d'autres comme l'euporium, existent en très faible quantité dans le minerai initial. D'une façon générale, et particulièrement dans les monazites, les éléments de numéro atomique impair sont beaucoup plus rares que ceux de numéro atomique pair.

Les éléments cériques peuvent être assez facilement séparés du groupe yttrique, et les procédés de fractionnement qui permettent de les isoler sont devenus classiques. On obtient donc sans grande difficulté la majorité des sels du groupe cérique à l'état pur. Il n'en est pas de même pour le groupe yttrique, où la séparation des éléments est bien plus délicate et aléatoire. Il s'ensuit que quelques laboratoires seulement possèdent (en petites quantités) certains des éléments yttriques à l'état pur. La métallurgie du groupe des terres rares est de ce fait peu avancée. Les métaux cériques seuls ont été isolés, soit à l'état pur comme le lanthane et le cérium, soit, pour les autres éléments du groupe, avec des proportions d'impuretés qui peuvent atteindre plusieurs o/o. Par contre, les métaux yttriques, qui sont au nombre de 9, sont encore inconnus à l'état métallique.

Le but essentiel de l'étude qui va suivre est la préparation des métaux du groupe des terres rares et la détermination de leurs propriétés physiques.

1° Après un exposé des méthodes antérieures qui ont permis de préparer les métaux cériques, je donnerai quelques indications sur l'électrolyse ignée, sur les opérations aux températures élevées qui ont servi de base à mes essais. Je décrirai ensuite la mise au point, sur les sels de cérium, d'un dispositif électrolytique utilisable avec de très petites quantités de matière, et son application à la préparation du

lanthane, du néodyme et du praséodyme métalliques à l'état pur ; l'étude de la refusion de ces métaux et la détermination de quelques-unes de leurs propriétés physiques termineront la première partie.

2° La seconde partie comprendra les essais d'isolement des métaux yttriques, la mise au point d'une méthode nouvelle de préparation du lanthane et du samarium métalliques et son application à l'isolement du gadolinium.

LE CARACTÈRE ÉLECTRO-POSITIF DES ÉLÉMENTS RARES

Neumann et Richer (4) ont déterminé, à diverses températures, les tensions de décomposition des chlorures fondus des éléments cériques. Ils ont pu en déduire par extrapolation les tensions de décomposition à la température ordinaire du lanthane, du cérium, du praséodyme et du néodyme, après soustraction du potentiel électrolytique connu du chlore à 18°. Comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU I

Potentiel électrolytique des éléments à 18°.

Cérium	$e = 2,097$	Strontium. . . .	$e = 2,075$
Thorium	1,747	Baryum	2,154
Lanthane. . . .	1,748	Lithium	2,091
Néodyme. . . .	1,645	Sodium	2,454
Praséodyme. . . .	1,436	Potassium. . . .	2,614
Glucinium	0,811	Rubidium. . . .	2,744
Magnésium	1,422	Cæsium	2,909
Calcium	1,903		

à la température ordinaire, ces potentiels sont élevés, légèrement plus faibles que ceux des alcalino-terreux, eux-mêmes inférieurs à ceux des alcalins.

En fonction du numéro atomique, les tensions de décomposition des éléments du groupe du cérium diminuent nettement.

D'autre part, les essais de précipitation fractionnée par l'ammoniaque, et, entre autres, les mesures d'hydrolyse de chlorures faites à 25° par Kleinheksel et Kremers (5) sur les éléments rares permettent d'affirmer que leur basicité décroît régulièrement en fonction du numéro atomique, du lanthane à l'ytterbium.

Le fait est particulier aux terres rares. Dans le groupe des alcalins par exemple, le caractère électropositif est d'autant plus accentué que le numéro atomique est plus élevé (6).

Von Hevesy (7) (8) a donné une explication de cette anomalie, basée sur la distribution électronique particulière du groupe des terres rares.

Dans la famille des alcalins l'électron de valence situé sur la couche extérieure est placé à des distances de plus en plus grandes du noyau à mesure que croît le numéro atomique. L'augmentation de charge du noyau est loin de compenser la diminution d'attraction exercée sur l'électron de valence en raison de l'éloignement progressif de celui-ci. Il en résulte un relâchement des forces de liaison de l'électron de valence et par conséquent une augmentation de l'aptitude à entrer en réaction, c'est-à-dire du caractère électropositif.

Dans la famille des terres rares, pour les numéros atomiques croissants, chaque élément se distingue de son voisin par l'addition d'un électron dans la couche profonde N_4 . Le lanthane n'a aucun électron supplémentaire, le cérium en possède 1, le praséodyme 2, etc. ; le lutécium, qui termine la série, possède 14 électrons dans la couche N_4 . L'addition de ces électrons entraîne une attribution correspondante de charges positives au noyau, et par conséquent une diminution du rayon ionique, ou contraction lanthanidénique. Les électrons de valence se trouvent donc soumis à une attraction croissante, due d'une part à la contraction lanthanidénique, d'autre part à l'augmentation de charges positives du noyau. Leur stabilité de liaison augmente en fonction du numéro atomique et il s'ensuit, comme le vérifie l'expérience, que le caractère électro-positif des ions décroît.

En fonction de la température, le caractère électropositif des ions rares diminue plus rapidement que celui des alcalins et surtout des alcalino-terreux, du magnésium et de l'aluminium.

J'ai groupé (fig. 2) les droites relatives aux tensions de décomposition des chlorures alcalins, alcalino-terreux, des

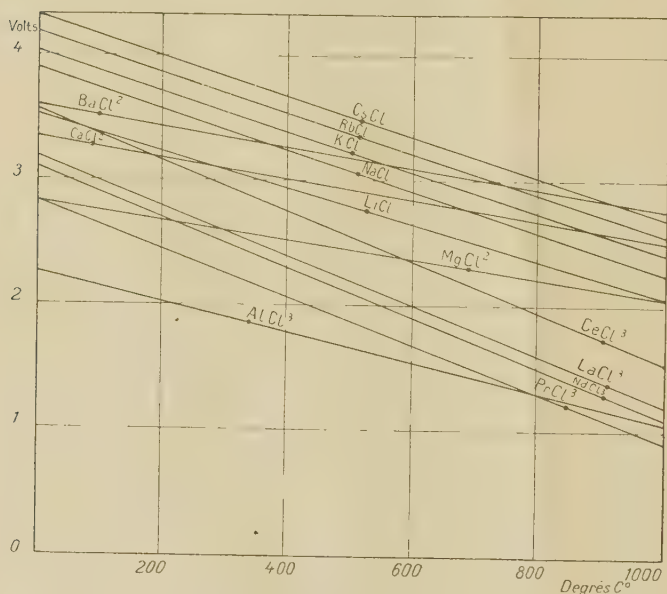


Fig. 2.

métaux rares du groupe du cérium, du magnésium et de l'aluminium en fonction de la température. Les coefficients de température ont été déterminés sur les différents chlorures à l'état fondu par Neumann et Richter (tableau III) (p. 18).

L'examen du tableau nous montre que :

1° Les coefficients de température des potentiels de décomposition, des éléments rares cériques sont sensiblement les mêmes ; l'ordre de déplacement de ces métaux les uns par les autres n'est pas modifié par une variation même importante

de température ; pour les éléments yttriques et le samarium, les données expérimentales manquent, mais Schumaker et Harris (9) ont constaté le déplacement partiel des métaux yttriques par l'aluminium ; il est donc fort probable que leurs tensions de décomposition se placent à température élevée en dessous de celle du praséodyme, le moins électropositif des métaux cériques examinés par Neumann et Richter.

2° A la température de 1000°, les chlorures figurés sur la courbe 2 se classent par tensions de décomposition dans l'ordre suivant, *très différent de celui que l'on obtient à la température ordinaire* :

Baryum	<i>Magnésium</i>
Cæsium	Cérium
Rubidium	Lanthane
<i>Calcium</i>	Néodyme
Potassium	<i>Aluminium</i>
Sodium	Praséodyme
Lithium	

De ces constatations sur le caractère électropositif des métaux rares, nous pouvons tirer *a priori* quelques directives pratiques relatives à leur isolement à l'état métallique.

1° S'il est possible d'opérer à la même température, une méthode de préparation mise au point sur les premiers éléments du groupe des terres rares (lanthane, cérium) sera certainement applicable aux éléments de numéro atomique plus élevé ; le caractère électropositif de ceux-ci étant plus faible, le matériel réfractaire et les sels utilisés seront d'autant moins attaqués ou décomposés.

2° En fonction de la température et pour un même métal, les éléments réfractaires à base de métaux alcalins, alcalino-terreux, de magnésium ou même d'aluminium, doivent être également moins attaqués. Comme nous l'avons vu (fig. 2), l'écart entre les potentiels de décomposition des métaux

rare et ceux des métaux des autres groupes (notamment les alcalino-terreux) croît avec la température.

Ces conclusions ne tiennent évidemment pas compte ni de la volatilité ou de la fusibilité des composés ou des éléments en présence, ni des réactions secondaires possibles. Elles constituent néanmoins une base pour adapter à l'isolement des éléments yttriques une méthode employée avec succès dans la préparation des métaux du groupe du cérium.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

LES MÉTHODES DE PRÉPARATION DES MÉTAUX RARES

La difficulté de l'isolement des métaux rares à l'état métallique résulte :

1° de la préparation laborieuse, et souvent très délicate, du sel pur constituant la matière première ;

2° du caractère électropositif de tous les éléments de la série (ils décomposent l'eau à l'état naissant à la température ordinaire) ;

3° du point de fusion des métaux qui croît, tout au moins dans la série cérique, du cérium au samarium.

A la température élevée que nécessite l'isolement des métaux rares à l'état fondu, la plupart des réfractaires usuels, l'alumine, la zircone, le quartz, sont réduits. Les métaux, sauf ceux qui sont très réfractaires comme le tungstène et le molybdène, forment presque tous des alliages ou des solutions solides avec les métaux rares à leur température de fusion. Le carbone donne facilement des carbures et tous les gaz, excepté les gaz rares, réagissent sur les métaux du groupe du cérium à haute température.

Comme les indications données au début de ce travail permettent de le penser, les composés halogénés des métaux alcalins, alcalino-terreux et du magnésium, ainsi que la magnésie elle-même, sont stables en présence des métaux fondus.

Cette grande réactivité des éléments rares, ajoutée à la pureté plus ou moins grande des matières premières, explique la divergence des propriétés physiques observées sur les métaux isolés par différents auteurs.

Trois méthodes principales ont été utilisées pour la préparation des métaux cériques :

1° réduction d'un composé halogéné ou d'un oxyde par un métal alcalin, alcalino-terreux ou le magnésium ;

2° électrolyse des halogénures et principalement des chlorures fondus ;

3° préparation des métaux rares à partir des amalgames.

1° Réduction d'un composé halogéné ou d'un oxyde par un métal alcalin, alcalino-terreux ou le magnésium.

Ed 1826, Mosander (10) fut le premier à obtenir, par action du sodium sur le chlorure anhydre de cérium, une poudre gris brunâtre à aspect métallique.

Marignac en 1849 (11), puis Wohler en 1867 (12) obtiennent également un cérium pulvérulent, souillé de chlorure et de métal alcalin en excès.

Winckler en 1890 (13) obtient du cérium pyrophorique par action du magnésium sur le bioxyde de cérium.

Matignon (14) reprend ce procédé en opérant en atmosphère d'hydrogène ou d'azote ; il obtient directement des hydrures ou des azotures de la plupart des métaux cériques.

Siemens et Halske (15) signalent que la dissociation de l'azoture dans le vide permet d'arriver au cérium métallique.

En 1909, Kurzel (16) aurait obtenu du cérium pur et les métaux de son groupe par réduction d'un composé du métal par le calcium (1).

(1) A 1000° nous avons vu (fig. 2) que le caractère électropositif du calcium est beaucoup plus élevé que celui des métaux rares ; son action réductrice est par conséquent énergique.

L'emploi du calcium comme agent réducteur est confirmé tout récemment par Karl (17).

L'action du calcium sur le chlorure de cérium fondu a permis en effet à cet auteur d'obtenir un cérium contenant seulement des traces de calcium ; le rendement de l'opération atteint 88 o/o.

2° Electrolyse des halogénures fondus des métaux rares.

L'électrolyse des sels fondus de terres rares fut réalisée d'abord par Hildebrand et Norton en 1876 et appliquée à la préparation du cérium (18) et du lanthane (19). Le chlorure rare est fondu dans une cellule de terre réfractaire poreuse plongée dans un eutectique de chlorure de potassium et de sodium fondus et contenus dans un creuset de porcelaine. La cathode est en fer ou en platine, l'anode en fer. Les auteurs signalent que cette méthode permet d'obtenir des métaux compacts, ductiles et malléables.

Cette méthode est reprise et modifiée par Muthmann en 1902 et appliquée avec succès entre 1904 et 1907 à l'élaboration de tous les métaux du groupe du cérium à l'état fondu : cérium (20), lanthane (21) (22) (23), néodyme (24), praséodyme (25), samarium (26), par électrolyse soit des chlorures soit des fluorures.

Le dispositif électrolytique employé par Muthmann est le suivant (fig. 3).

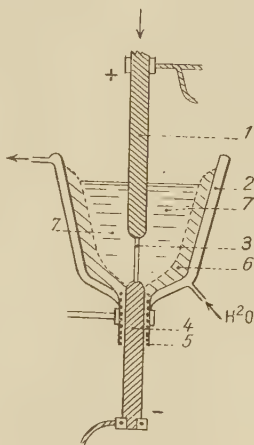


Fig. 3.

Le chlorure rare, mélangé ou non de chlorure alcalin, est contenu dans un water-jackett en cuivre (2) refroidi par un courant d'eau; le bain est fondu au début par passage du courant à travers la résistance du carbone (3), maintenue entre l'anode et la cathode. Une croûte de sel solide (6) protège la cuve de cuivre contre l'attaque du bain fondu.

Au début de l'électrolyse, l'anode (1) est relevée légèrement, la baguette de carbone (3) se détache et le métal se dépose sur la cathode (4). Un bouchon annulaire d'amiante (5) assure l'imperméabilité de la cuve.

Ce dispositif, qui demande pour chaque opération une importante quantité de sel, présente aussi l'inconvénient de mettre le métal en contact avec des éléments attaquables (amiante, carbone); de plus, le courant servant à la fois au chauffage et à l'électrolyse du bain, il est difficile d'être maître de la densité de courant et de la température. Néanmoins cette méthode a permis d'isoler tous les métaux du groupe de cérium en quantité notable, y compris le samarium.

La préparation des métaux rares par électrolyse ignée a été après Muthman l'objet de nombreux travaux.

Hirsch en 1911 (27) a fait dans un but industriel de grosses quantités de cérium métallique avec des proportions variables de fer. A. Thompson (1917) (28) électrolyse également le chlorure de cérium en creuset de fer; il obtient de bons rendements en métal fondu.

En 1924 et 1926 Schumaker, en collaboration avec Lucas (29) puis Harris (30), et en 1925 Kremers avec différents collaborateurs (31) (32), préparent du cérium et du lanthane pur par voie électrolytique dans un matériel de carbone de forme simple.

Les autres métaux du groupe du cérium ont été également préparés par Kremers: le néodyme avec plusieurs o/o de fer (33); le praséodyme (34) probablement assez pur. Le samarium malgré son point de fusion élevé (1400°) a été éga-

lement obtenu à l'état compact mais souillé de carbure (35), (36), (37), (38); nous en verrons plus loin la purification.

3^o Préparation des métaux rares à partir de leurs amalgames.

a) *Amalgamation par électrolyse.* — L'électrolyse des solutions aqueuses de sels rares avec cathode de mercure conduit à des amalgames extrêmement dilués d'où il est difficile d'extraire le métal rare. Ketteinbeil (39) signale même qu'il est impossible d'obtenir de cette façon des amalgames. La formation très rapide d'hydroxyde rare par action de l'amalgame sur l'eau crée une résistance cathodique importante diminuant fortement le courant d'électrolyse. L'électrolyse des solutions alcooliques de chlorures anhydres ou peu hydratés donne facilement suivant Audrieth (40), (41), (42), des amalgames contenant de 1 à 3 o/o de métal rare. Ces amalgames se décomposent rapidement à l'air; ils doivent être conservés en présence d'une solution concentrée de l'électrolyte ou mieux sous vide.

b) *Purification des métaux par amalgamation.* —

Winkler (43) le premier remarqua que le cérium se dissolvait dans le mercure et de cette façon il extrayait le métal des produits de la réduction de l'oxyde par le magnésium.

A. Hirsch (44) trouve que jusqu'à 2 o/o de cérium dans le mercure les amalgames sont liquides à la température ordinaire; au-dessus de 2 o/o les amalgames sont solides.

D'après Muthman et H. Beck (45) un amalgame liquide à 2,74 o/o et un amalgame solide à 10,41 o/o de cérium peuvent être obtenus en ajoutant du cérium à du mercure bouillant en atmosphère de CO^2 .

Le système mercure-cérium a d'ailleurs été étudié en 1928 par Biltz et Meyer (46). Ces auteurs affirment que les amalgames contenant plus de 15 o/o de cérium donnent toujours des mélanges de cérium et de la combinaison CeHg^4 . On

peut donc obtenir par décomposition thermique de son amalgame du cérium pur.

L'amalgamation a été utilisée pour séparer le samarium de son carbure et le cérium du fer.

Audrieth (47) signale qu'il a obtenu par décomposition thermique d'amalgames préparés en solution alcoolique du cérium, du lanthane et du néodyme spectroscopiquement purs. La préparation du métal se fait en deux temps :

1° L'amalgame de 1 à 3 o/o obtenu par électrolyse de solution alcoolique est concentré sous vide dans un appareil entièrement en verre. La teneur en métal rare est alors de 15 o/o. Le produit obtenu, gris noir, est pulvérent et s'enflamme à l'air.

2° Pour l'élimination totale du mercure l'amalgame à 15 o/o, est placé sous vide élevé dans un creuset en oxyde rare (préalablement purgé de gaz sous vide à haute température). La température est élevée lentement jusqu'au-dessus du point de fusion du métal. Audrieth envisage l'emploi de cette méthode pour l'isolement ultérieur (48) des métaux yttriques.

Après l'énumération des méthodes de préparation des métaux rares, je vais décrire sommairement la méthode de Van Arkel (49) (Laboratoire Philips) qui a permis la préparation à l'état pur de nombreux métaux et notamment des éléments du groupe voisin de celui des terres rares : thorium, titane, zirconium, celtium.

Le métal à préparer est engagé dans une combinaison volatile (iodure, bromure, chlorure); le sel volatil chauffé se dissocie ensuite sur un fil de tungstène porté à température convenable (en moyenne 1 300°). Le fil de tungstène initial, de faible diamètre, grossit progressivement par dépôt du métal. Il devient en fin d'opération un bâtonnet de plusieurs millimètres de diamètre. Le métal obtenu est très pur; le fil de tungstène initial ne constitue qu'une impureté infime au centre du bâtonnet.

Les métaux obtenus par ce procédé sont pour la plupart très ductiles.

La méthode de Van Arkel nécessite, pour être employée avec succès, l'existence d'un sel volatil du métal à préparer ; celui-ci doit avoir d'autre part une température de fusion très supérieure à celle de dissociation du sel, et une tension de vapeur très faible à cette température. Il ne paraît pas que pour les terres rares ces conditions soient réalisées ; les sels sont trop peu volatils et les points de fusion des métaux trop bas, tout au moins pour les éléments du groupe du cérium. La méthode serait peut-être applicable à l'élaboration de l'yttrium, du samarium (50) (51) et des premiers éléments du groupe yttrique, qui sont probablement à l'état métallique plus réfractaires, et dont les chlorures fondent plus bas, que ceux de la série cérique sont probablement plus volatils.

TABLEAU II

Eléments	Point de fusion du métal	Point de fusion des chlorures
Yttrium . . .	1 490 ?	700 (Klemm et Rockstroj)
Lanthane . . .	885	890 (Bourion)
Cérium . . .	815	848 »
Praséodyme . . .	940 ?	810 »
Néodyme . . .	840 ?	784 »
Samarium . . .	1 350 ?	686 »
Europium . . .		623 »
Gadolinium . . .		628 »
Terbium . . .		588 »
Dysprosium . . .		680 »
Holmium . . .		696 (Kleinheckselet Kremers)
Erbium . . .		
Thulium . . .		860 »
Ytterbium . . .		880 (Bourion)
Lutécium . . .		> 916 »

CHOIX D'UNE MÉTHODE DE PRÉPARATION DES MÉTAUX RARES

Parmi les différentes méthodes que je viens d'énumérer, l'électrolyse ignée des halogénures fondus de terres rares est celle qui a donné, pour l'isolement *direct* des métaux rares fondus et compacts, les résultats les plus satisfaisants.

Les méthodes par amalgamation permettent aussi d'obtenir des métaux purs, mais présentent beaucoup plus de difficultés expérimentales.

J'ai donc adopté, pour la préparation des métaux du groupe de cérium, l'électrolyse à haute température de leurs chlorures fondus. L'emploi d'un matériel réfractaire spécial m'a permis d'obtenir les premiers éléments du groupe à l'état pur.

La petite quantité de matière première pure dont je disposais m'a amené à utiliser un dispositif électrolytique particulier, réduisant au minimum les effets parasites de l'électrolyse (chapitre II), très importants pour de faibles dimensions de la capacité électrolytique. Une méthode dérivant de la précédente a été également employée pour les essais d'isolement du gadolinium.

CHAPITRE II

LES DÉPÔTS MÉTALLIQUES DANS L'ÉLECTROLYSE IGNÉE

Les lois générales de l'électrolyse, établies à l'aide des électrolytes dissous, sont moins facilement applicables aux dépôts métalliques dans les sels fondus ; Lorentz et ses collaborateurs (52) (53) les ont néanmoins vérifiées sur les halogénures de plomb, de zinc et de cadmium, et Richard et Stull (54) sur le nitrate d'argent, en prenant des précautions particulières pour éviter les effets de diffusion et de convection ; ceux-ci, importants à température élevée, provoquent la recombinaison partielle des produits anodiques et cathodiques. Les conditions expérimentales des essais de Lorentz, si elles permettent d'obtenir un rendement électrique théorique dans la décomposition d'une faible fraction du bain fondu initial, ne sont pas réalisables, notamment quand il est nécessaire de décomposer la plus grande partie de la matière première mise en œuvre ; les rendements électriques sont alors bien moindres. Parfois même, dans le traitement de petites quantités de matières, si la distance anode-cathode est trop faible, la recombinaison des éléments l'emporte sur la décomposition électrolytique et l'on n'observe pas en définitive de dépôts ou de dégagements gazeux aux électrodes.

La tension de vapeur du métal déposé, les réactions du métal naissant sur les électrodes et le creuset, la formation de sous-sels stables à la température de l'électrolyse, sont autant de facteurs qui diminuent le rendement électrique et le rendement en métal.

TABLEAU III. — *Tension de décomposition des sels fondus.*
t, température en degrés centigrades, E, tension de décomposition en volts.

Composés				Composés			
LiF (+ 15 o/o KCl).	<i>t</i>	787	827	872	CaF ² (KCl)	.	.
	E	1,26	1,10	0,94			
LiCl	<i>t</i>	647	692	737	CaCl ²	.	.
	E	2,59	2,53	2,47			
LiBr	<i>t</i>	529	613	649	SrF ² (+ KCl)	.	.
	E	2,35	2,29	2,24			
NaF (+ KCl).	<i>t</i>	827	872	917	BaF ² (+ KCl)	.	.
	E	0,96	0,77	0,58			
NaCl (1)	<i>t</i>	714	800	839	BaCl ²	.	.
	E	2,75	2,62	2,56			
KF	<i>t</i>	782	827	872	MgF ² (KCl)	.	.
	E	1,30	1,11	0,92			
KCl (1)	<i>t</i>	714	800	839	MgCl ²	.	.
	E	2,90	2,77	2,71			
CsCl	<i>t</i>	647	692	737	AlF ³ + KF + KCl.	.	.
	E	3,28	3,21	3,14			
CsI ²	E	2,56	2,48	2,34	AlCl ³	.	.
KI	<i>t</i>	595	648	737	CeCl ³	.	.
	E	2,26	2,18	2,05			
RbCl	<i>t</i>	763	837	872	LaCl ³	.	.
	E	2,93	2,86	2,80			
	<i>t</i>	989			NdCl ³	.	.
	E	2,65					
RbBr	<i>t</i>	738	792	845	PrCl ³	.	.
	E	2,67	2,59	2,51			
RbI ²	E	2,29	2,20	2,06			
KI	<i>t</i>	675	738	827			
	E	2,14	2,05	1,91			

Densités. — La différence de densité du bain fondu et du métal déposé favorise la séparation de celui-ci. Il est avantageux, quand cela est possible, d'avoir un bain fondu suffisamment léger pour que le métal se dépose au fond du creuset, où il est beaucoup moins oxydé qu'en surface. La formule d'extrapolation des densités des métaux et des sels, fondus en fonction de la température, est de la forme :

$$d_T = d_t - a(T - t)$$

d_T , d_t , densités respectives aux températures T et t . a coefficient particulier à chaque corps fondu.

Conductibilités (55). — La conductibilité des électrolytes fondus est généralement plusieurs fois plus grande que celle des sels dissous correspondants ; la conductibilité croît avec la température et décroît au contraire avec l'augmentation de viscosité du bain fondu (56) (57). La conductibilité d'un mélange de sels fondus est une propriété généralement additive.

Tension de décomposition dans les sels fondus. — L'étude théorique des variations de tension de décomposition des sels en fonction de la température a été faite par divers auteurs, à l'aide de différentes hypothèses (58) (59).

Le coefficient de température particulier à de nombreux anions ou cations a été déterminé expérimentalement par Neumann et Richter (60) ; ces auteurs ont mesuré les tensions de décomposition à différentes températures dans les électrolytes fondus (tableau III) et en ont déduit une courbe de variation de la tension relative à chaque composé binaire. Les indications de Neumann et Richter, quoique approximatives en raison de la difficulté des mesures, sont précieuses pour les électrolytes de sels fondus (61) ; elles permettent de prévoir les réactions les plus probables, indépendamment de la formation de complexes ou de déplacements dus aux changements d'état.

Le brouillard et la pulvérisation métalliques dans les

bains fondus. — Dans les électrolyses de sels fondus, on observe souvent une dispersion du métal à l'état de fines particules, dans toute la masse du bain. Il se produit alors soit une diminution du rendement électrolytique, soit une absence complète de dépôt de métal à la cathode.

Nous allons voir que ce phénomène perturbateur, que l'on désigne quelquefois abusivement sous le nom de *brouillard métallique*, peut être dû à des causes très diverses.

La formation de brouillard métallique dont Lorentz (62) a montré l'existence ne nécessite pas l'intervention d'un courant d'électrolyse. Elle a lieu dans un bain d'électrolyte fondu, au contact d'un métal fondu.

Si par exemple, on jette du plomb dans un bain de chlorure de plomb, on remarque d'abord au-dessous du chlorure de plomb limpide un ménisque noir de plomb. La température s'élevant, un brouillard brun-noir monte du culot métallique et se dissout peu à peu dans la substance environnante qu'il colore en jaune. Dès qu'un point de la substance fondue est saturé, le brouillard reste en suspens en troublant le liquide. Si la température s'élève encore, le brouillard monte de plus en plus, jusqu'à coloration brun-noir de toute la masse de l'électrolyte. Au refroidissement, si celui-ci est suffisamment lent, le brouillard se dépose et paraît absorbé de nouveau par le métal. Cette formation de brouillard s'observe, fait remarquer Lorentz, dans la plupart des sels fondus au contact de métaux ; la coloration du bain paraît correspondre à la couleur du métal à l'état de vapeur. Le brouillard de zinc dans un bain de chlorure de zinc est bleuâtre ; le brouillard de cadmium est brun ; le brouillard d'argent, qui ne se produit qu'à très haute température, est noir.

L'intensité du brouillard métallique est d'autant plus considérable que le métal au contact du bain fondu est plus près de son point d'ébullition. Egalement suivant Lorentz, les métaux mous, même s'ils sont éloignés de leur point d'ébul-

lition (plomb) donnent un brouillard métallique intense au contact de leurs sels en fusion.

Dans l'électrolyse, la formation de brouillard métallique favorise la recombinaison des éléments anodiques et cathodiques et cela d'autant plus que la température s'élève au-dessus du point de fusion. Par exemple le rendement d'une électrolyse de chlorure de plomb décroît très rapidement en fonction de la température.

Si le brouillard est constitué par un métal dont l'oxyde est insoluble dans le bain (cas des terres rares pour certains de leurs sels) l'oxydation superficielle du métal divisé dans la masse de sel fondu empêche sa condensation en masse compacte au moment du refroidissement. Le phénomène n'est pas réversible comme dans le cas du plomb.

Indépendamment de la formation de brouillard métallique et souvent simultanément avec celle-ci, d'autres phénomènes, qui provoquent également la dissémination du métal dans le bain, peuvent intervenir.

Nous distinguerons deux cas :

1° L'électrolyse a lieu au-dessous du point de fusion du métal à déposer.

Si l'oxyde du métal à déposer est insoluble dans le bain fondu, dans la majorité des cas le métal très divisé est oxydé en surface et reste en suspension dans le liquide ; on n'observe pas en général de dépôt à la cathode ; si au contraire le bain contient un élément solvant de l'oxyde correspondant au métal (fluorures, acide borique dans certains cas, borates alcalins, chlorure de lithium, phosphates, etc.) on peut obtenir un dépôt métallique localisé, utilisant à la cathode des densités de courant moins élevées que lorsque le métal à déposer est fondu. La densité cathodique doit être encore plus faible dans le cas d'un mélange de sels fondus, pour éviter au voisinage de la cathode l'appauvrissement du bain en sel du métal à déposer.

2° L'électrolyse a lieu au-dessus du point de fusion du métal à déposer.

L'oxyde étant insoluble dans le bain on obtient presque toujours le métal à l'état divisé ; il suffit d'une faible quantité d'oxygène au début de l'électrolyse pour que la cathode se recouvre d'une gaine d'oxyde qui empêche tout dépôt adhérent.

En l'absence totale d'oxygène (par exemple comme nous le verrons plus loin en maintenant dans le bain un courant d'hydrogène) on peut obtenir d'excellents dépôts compacts et fondus.

De même l'addition de fondants comme ceux que j'ai cités favorise beaucoup l'agglomération du métal, et dans la plupart des cas où l'élimination de traces d'oxygène est difficile, elle est indispensable. Il faut constater cependant que la présence de solvants d'oxydes comme les fluorures favorise aussi apparemment la formation de brouillard métallique en fonction de la température. Il convient donc toujours d'opérer aussi près que possible du point de fusion du métal.

La densité cathodique (ampères par cm^2 à la cathode). — Elle est en général bien plus élevée dans les électrolyses de sels fondus que pour les dépôts métalliques en solution aqueuse ; cette condition est nécessaire pour réduire l'importance des phénomènes de diffusion et de convection des produits de décomposition. Lorentz, puis Drossbach (61) ont établi entre la densité de courant D et le rendement électrique a de l'électrolyse la relation suivante :

$$a = 1 - cD^{-0,50},$$

c étant une constante.

Si le sel à électrolyser est mixte, il convient toutefois de ne pas dépasser une certaine densité cathodique limite, au

delà de laquelle la pulvérisation du métal peut se produire. Si la tension d'électrolyse est assez élevée, le dépôt simultané de tous les cations du bain peut également être obtenu.

Effet anodique. — Le phénomène le plus gênant dans l'électrolyse de sels fondus est l'effet anodique. Le gaz produit ne se dégage plus normalement et forme autour de l'anode une gaine protectrice qui provoque une polarisation intense; le courant d'électrolyse qui décroît très fortement passe sous forme de petites étincelles à travers la couche gazeuse qui sépare la substance fondue de l'anode.

Les conditions suivant lesquelles se produit l'effet anodique ont été déterminées par Cestereich et Brunner (63) et Arndt et Probst (64). Ces auteurs ont montré que l'effet anodique dépend :

- 1° de la quantité de gaz dégagé (65);
- 2° de l'humectabilité de l'anode par le bain;

En outre Arndt et Probst ont découvert que pour chaque sel existe une *densité critique* de courant au-dessus de laquelle l'effet anodique se produit; cette densité peut être considérablement augmentée par l'addition d'oxydes ou de silicates, si évidemment ils sont solubles dans le bain ou fusibles à la température de l'électrolyse. On a constaté que les bulles gazeuses produites à partir de bains fondus exempts d'oxydes sont chargées négativement. Si le bain contient de l'oxyde soluble elles sont chargées positivement. Cette constatation expliquerait l'effet anodique : en effet les gaz chargés positivement peuvent s'échapper sans être gênés; les gaz chargés négativement subissent une attraction électrostatique et se fixent sur l'anode.

Wurtemberg et Wehner (66), d'après des essais récents, affirment au contraire que l'effet anodique n'a rien à voir avec un phénomène électrique et ne dépend que de la variation de tension superficielle du bain fondu.

CHAPITRE III

LES OPÉRATIONS A TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

La métallurgie des métaux rares comporte surtout des opérations à températures élevées, soit pour l'isolement des éléments par décomposition électrolytique de leurs chlorures, et leur affinage par chauffage sous haut vide, soit pour la préparation des matières premières, le traitement et la fabrication du matériel réfractaire utilisé.

J'ai rassemblé dans ce chapitre quelques indications sur les méthodes de production et de mesure des températures que j'ai utilisées.

PRODUCTION DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

J'ai employé uniquement des fours à chauffage électrique, beaucoup plus souples et maniables que les fours à gaz.

La production des températures jusqu'à 1 000 à 1 200° C. est passée dans la pratique courante des laboratoires, les alliages de nickel-chrome (nichrome-chromel) permettent de réaliser sous diverses formes des fours dont la durée de fonctionnement est très grande. Néanmoins, s'ils sont utilisés constamment au voisinage de 1 100 à 1 200° C., la rupture du fil résistant est plus fréquente et entraîne la mise hors service de la totalité de l'enroulement chauffant.

Nous avons construit, avec M. Billy (67), des fours entièrement démontables, pourvus d'éléments chauffants frac-

tionnés, qui peuvent être remplacés en cours d'expérience.

Ces fours sont constitués de deux parties distinctes :

a) Les éléments chauffants amovibles en terre réfractaire dense aussi solide que possible supportent un enroulement de fil de nichrome.

b) Les pièces calorifuges en terre poreuse légère, dont la conductibilité calorifique est beaucoup plus faible que celle des éléments chauffants.

Ces derniers ont été construits sous deux formes principales :

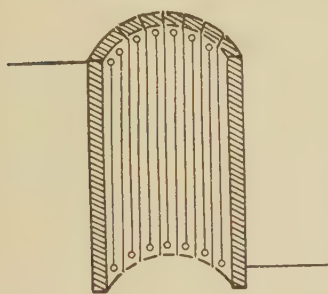


Fig. 4.

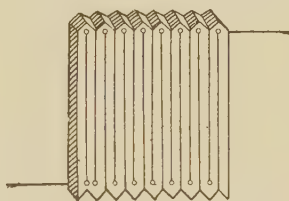


Fig. 5.

1° Des gouttières rainurées ou non (fig. 4) supportent comme l'indique la figure un enroulement parallèle à leur axe soit à l'intérieur de leur courbure, soit sur les deux faces.

2° Des plaques (fig. 5) présentent les mêmes caractéristiques d'enroulement que les gouttières.

Le fil chauffant est en différentes variétés de nickel-chrome suivant les températures que l'on désire atteindre (pour les températures atteignant 1200° , les variétés de fil employées sont le chromel A de Hoskins ou le RNC 3 d'Imphy).

Les pièces calorifuges moulées sont disposées et sectionnées de façon à permettre un démontage très rapide des fours ; la matière réfractaire qui les constitue est une pâte d'argile et de matière organique devenant poreuse à la cuisson, ou de Kieselguhr aggloméré ; le pouvoir calorifuge est pratiquement

inversement proportionnel à la densité apparente; il convient à ce sujet de signaler la grande supériorité du kieselguhr aggloméré sur les terres réfractaires poreuses (68).

Fours à tubes chauffants. — Leurs éléments chauffants sont en forme de gouttière (fig. 4) les encoches pratiquées à leurs extrémités sont décalées d'une demi-dent de façon à

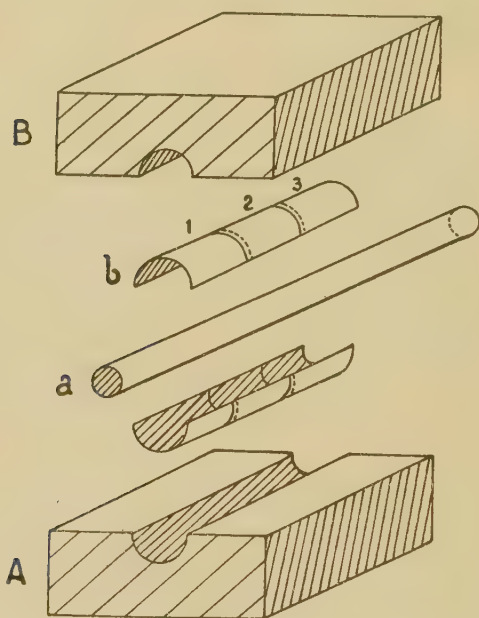


Fig. 6.

permettre l'emboîtement des pièces les unes au bout des autres (fig. 6).

Dans le four utilisé dans la plupart des essais, il a été prévu trois pièces chauffantes successives, enveloppant de chaque côté le tube à expériences; chaque paire d'élément chauffant (*a*, *b*) recevant une alimentation électrique séparée, ce four aura donc trois parties chauffantes indépendantes.

L'addition de plusieurs fours de ce genre à la suite des

autres sur le même tube permettrait de réaliser 3, 6, 9, etc... chauffages séparés.

Les pièces calorifuges du four à tube sont représentées par A et B (fig. 6); le sectionnement du four dans sa partie médiane en permet le démontage très rapide sans pour cela séparer les appareils reliés au tube chauffé.

Les fils d'amenée et de départ du courant sortent latéralement du four par des encoches pratiquées dans les pièces

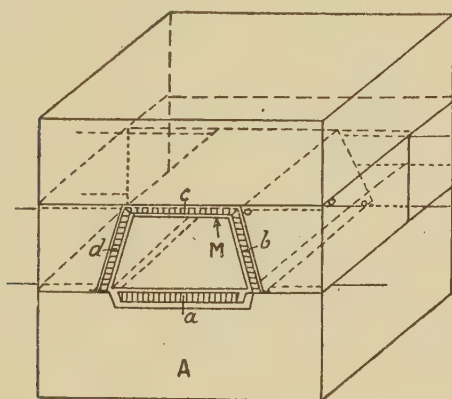


Fig. 7.

calorifuges; la jonction du fil de nickel-chrome et du fil de cuivre est faite à l'extérieur du four, ce qui limite son échauffement.

Il est à remarquer que le même modèle d'élément sert à réaliser la partie (a) inférieure et la partie (b) supérieure de la gouttière chauffante.

Four à moufle (fig. 7). — Le moufle M en terre réfractaire est très mince et assure une bonne transmission calorifique. Il repose sur une plaque chauffante plate (a) du type décrit (fig. 5) et supporte sur ses trois autres faces latérales trois pièces chauffantes (b, c, d), également du même type.

Les pièces calorifuges sont sectionnées et emboîtées comme l'indique la figure. La pièce de base A dépasse en réalité en

avant de l'entrée du moufle pour supporter une fermeture en terre réfractaire qui n'est pas figurée ici.

Le sectionnement des pièces chauffantes a conduit à réaliser soit le chauffage simultané des quatre éléments *a*, *b*, *c*, *d*, soit seulement celui de l'un ou de plusieurs d'entre eux (par exemple la partie supérieure) ce qui permet d'opérer avec plus de rapidité et de sécurité (évaporations et incinérations sans projections en évitant de chauffer le fond des capsules).

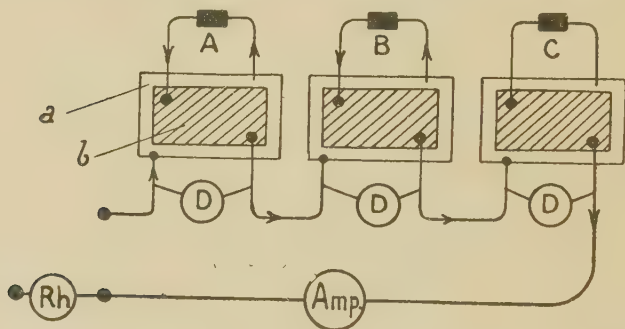


Fig. 8.

Plaques chauffantes. — Les éléments chauffants plats (fig. 5) disposés les uns à côté des autres permettent de réaliser des surfaces chauffantes de toutes les formes. Ils ont été utilisés pour le chauffage de ballons dans le cas d'opérations de très longue durée.

Montage électrique des fours. — la forme particulière des éléments chauffants oblige à limiter leur longueur dans le sens de l'enroulement du fil chauffant pour éviter le contact des fils voisins au moment du chauffage (dilatation à haute température).

Nous avons ainsi multiplié le nombre des éléments chauffants et par conséquent augmenté le nombre de réglages possibles pour une même surface de chauffage.

Nous donnons ici pour le four à tube à trois chauffages le schéma du montage vu en plan (fig. 8).

Les boutons (D) permettent de mettre hors circuit la paire d'éléments inférieur et supérieur, a et b , en A, B, ou C; le rhéostat Rh permet d'absorber les différences de tension résultant de ces mises hors circuit.

Un dispositif analogue permet d'obtenir dans le four à moufle la mise hors circuit d'une ou plusieurs de ces plaques chauffantes.

Rhéostat de réglage des fours. — La mise hors circuit d'éléments successifs dans le four oblige à réaliser un rhéostat susceptible de compenser sans tâtonnement la valeur de la résistance des éléments éliminés.

Le type suivant, dont le principe est bien connu, convient parfaitement (fig. 9) :

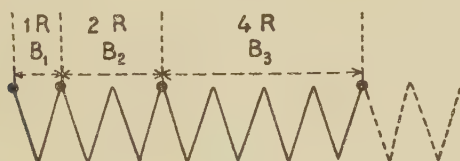


Fig. 9.

Des interrupteurs B_1 , B_2 , B_3 , etc., permettent de mettre hors circuit des enroulements de valeur R , $2R$, $4R$, etc. On peut ainsi régler par unité de R le total des valeurs $1 + 2 + 4$, etc., etc., du rhéostat. Si l'on prend R égal à une fraction simple d'un des éléments chauffants, il est alors possible de le remplacer dans le rhéostat par une résistance équivalente.

En outre de sa fidélité et des indications immédiates qu'il donne des résistances en circuit, ce rhéostat permet, à encombrement d'appareil égal, d'utiliser de beaucoup plus fortes intensités que le rhéostat à curseur.

Caractéristiques des fours. — Pour un four à tube de 25 cm. de chauffage, 28 mm. de diamètre intérieur de tube, la montée de température est indiquée par la courbe (fig. 11). Le fil employé est du fil chromel de $9/10^e$ de millimètre.

La courbe de répartition de température permet de connaître en chaque point du four la température t pour une température centrale T ; elle permet surtout de déterminer la zone de température pratiquement constante (marquée en strié) que l'on peut espérer obtenir dans un four fonctionnant en tube ouvert (fig. 10).

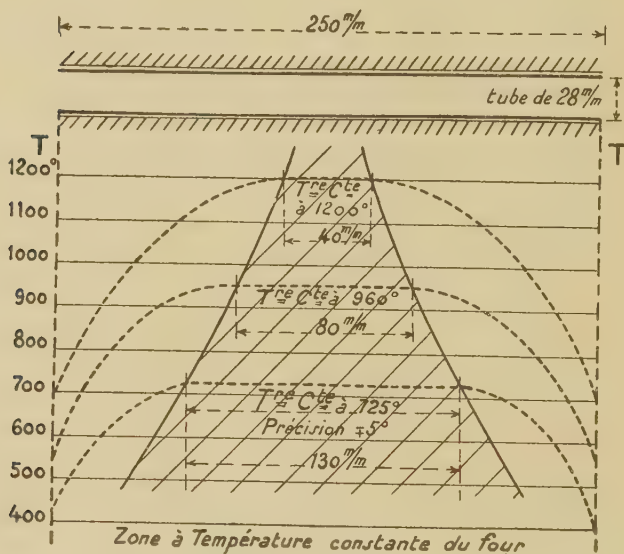


Fig. 10.

L'épaisseur du calorifuge est d'environ 75 mm. Le four à moufle indique une consommation d'environ 800 watts pour une capacité de 500 cm³ portée à 1 150°.

Il est possible, en utilisant des fils de section plus importante, d'élever la température maximum de fonctionnement des fours jusqu'à 1 300°.

Rinck (69) signale l'utilisation de ces fours à gros enroulement de nichrome et je les ai utilisés moi-même à une température comprise entre 1 200° et 1 300°, notamment pour

la distillation d'alliages de cadmium et de métaux rares. Le courant d'alimentation est fourni par de petits transformateurs à prises, sur le secondaire, donnant de quelques volts à 32 volts. Pour les fours horizontaux, une spirale de chromel, faite très régulièrement au tour, est placée dans un tube réfractaire alumineux sans aucun revêtement supplémentaire. Les pièces calorifuges démontables sont soit en terre réfractaire légère, soit, ce qui est mieux, en kieselguhr aggloméré, qui résiste bien jusqu'à 1400° .

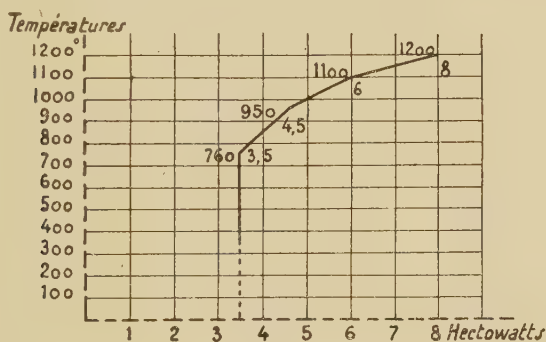


Fig. 11.

Voici les caractéristiques d'un four horizontal à gros enroulement :

Le fil (de chromel A) de 5 m. 40 de longueur et de 3 mm. de diamètre est bobiné dans un tube de 25 cm. de long et de 5 cm. de diamètre intérieur. Le diamètre utilisable dans l'enroulement chauffant est de 3,5 cm. Le réfractaire calorifuge a une densité voisine de 0,5 et une épaisseur de 7 cm. en moyenne.

Avec 37 ampères sous 28 volts, la température atteinte est de 1300° dans la partie centrale du four, dont les extrémités sont fermées par des bouchons d'amiante. Pour les fours verticaux, il est nécessaire de maintenir la spirale chauffante par un ciment alumineux ou de l'oxyde de chrome ; le tassement de l'enroulement vers le bas du four est ainsi évité.

La réalisation des températures supérieures à 1300° par des fours à fil ou à ruban chauffant entraîne l'emploi de métaux réfractaires plus onéreux (platine, tungstène ou molybdène).

Le platine employé en fil permet d'atteindre 1400° sans altération de la résistance chauffante ; en substituant au platine un alliage de platine et de rhodium, on peut obtenir facilement 1500° .

Les fours à résistance de tungstène et de molybdène m'ont paru d'un emploi délicat ; la cristallisation rapide de ces métaux après quelques chauffages rend la résistance chauffante fragile. Ils ne peuvent fonctionner que dans le vide ou dans un gaz inerte pur et sec. Le support d'enroulement est en zircone, en thorine ou en alundum. L'enroulement de tungstène permet néanmoins d'atteindre des températures dépassant 2000° .

Pour tous les fours à résistance métallique dont la température de régime dépasse 1300° ⁽¹⁾ la magnésie a été le calorifuge le plus adapté (faible densité, point de fusion très élevé).

Fours à résistance de carbone. — J'ai utilisé fréquemment au laboratoire des Hautes Températures de l'Institut de Chimie des fours à résistance de carbone spiralée ou tubulaire. Le four à résistance spiralée permet d'obtenir très facilement des températures constantes entre 1200° et 2500° dans le vide. Ils fonctionnent également dans un gaz inerte ⁽²⁾. Un appareil du même type est adapté à la réalisation des températures élevées (2000°) sous pression d'azote (150 kg.) Le four à résistance de carbone tubulaire, type Tamann, permet un chauffage rapide des substances à la température maxi-

⁽¹⁾ Au-dessus de 1300° le kieselguhr est inutilisable (agglomération vers 1400°)

⁽²⁾ En atmosphère d'azote la température maximum atteinte est de 2400° ; en atmosphère d'hydrogène elle ne dépasse pas 2000° .

mum de 3400°C . Voici quelques caractéristiques de ces fours :

1^o Four à résistance spiralée.

Son alimentation électrique est faite par un transformateur dont le secondaire est réglable par 3 volts de 3 à 45 volts.

La capacité utile à température constante est voisine de

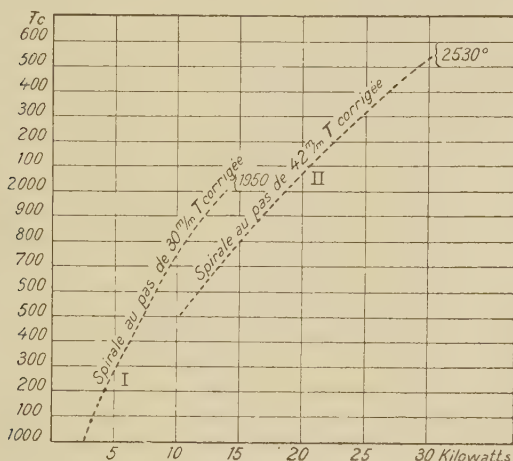


Fig. 12.

200 cm^3 . Suivant la largeur de la spirale utilisée (30 mm. ou 42 mm.) on obtient dans le vide (température mesurée sur corps noir) des températures maxima respectives de 1950° et 2530° ; le tassement de la spirale vers le bas qui peut occasionner des court-circuit et une volatilisation locale du carbone ne permettent pas de dépasser cette température; cet inconvénient ne se présente pas dans le four à résistance de carbone tubulaire, dont le rendement électrique, il est vrai, est inférieur. Le rendement électrique croît avec la résistance de la spirale de carbone (courbes I et II, fig. 12).

2° Fours à tube de carbone.

La capacité utile à température constante est de 150 à 45 cm³ suivant les creusets ; pour la plus petite capacité la température maximum obtenue (3 350°) est voisine de celle de la volatilisation du carbone ; la tension d'alimentation de ce four est très basse (12 volts maximum réglables par 1/5 de volt). Le courant maximum est de 3 000 ampères.

Le chauffage par rayon cathodique, dont je donnerai plus loin une étude détaillée, permet d'obtenir également une température supérieure à 3 000° dans un vide élevé.

MESURE DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES (1)

Les mesures de température ont été faites pour mes essais suivant deux méthodes :

- 1° jusqu'à 1 100° C. à l'aide de thermocouples ;
- 2° de 1 100° C. à 3 500° C. par une méthode optique.

1° Mesure des températures au thermocouple.

J'ai utilisé principalement deux types de couples : le couple platine/platine rodé et le couple chromel-alumel ; ce dernier, de prix de revient négligeable convient parfaitement entre la température ordinaire et 1 200° pour les mesures de moyenne précision ; il possède les avantages suivants :

- grande force électromotrice (50 MV. à 1 000°),
- résistivité électrique peu variable avec la température.

Les soudures froides du couple. — Pour les mesures très précises les soudures froides sont toujours maintenues dans

(1) J'exprime à M. le Professeur Ribaud mes vifs remerciements pour les renseignements qu'il a bien voulu me communiquer à ce sujet, notamment sur les mesures optiques des températures (70).

la glace fondante, mais pour une précision de quelques degrés à 1 000° cette précaution n'est pas nécessaire. Il suffit de connaître pendant l'étalonnage et les mesures ultérieures la température de la soudure froide (placée dans un bain d'huile ou de pétrole).

Deux cas sont à considérer :

1° $\frac{dE}{dT}$ (variation de la force électromotrice du couple en fonction de la température) est constant entre la température ordinaire et 1 000° C. (couple chromel/alumel).

La variation de température Δt de la soudure froide entre l'étalonnage et une mesure affecte avec un coefficient a égal à l'unité la correction de température relative à la soudure chaude :

$$t_1 = \Delta t.$$

2° $\frac{dE}{dT}$ augmente entre la température ordinaire et 1 100° C. (couple platine/platine rhodié à 10 o/o de rhodium). a est inférieur à 1. Pour le couple platine/platine rodé (soudure froide entre 10° et 30° et soudure chaude entre 600° et 1 100°), on peut prendre a égal à 0,5 :

$$t_1 = 0,5 \Delta t.$$

La soudure chaude. — Suivant le diamètre de ses fils, la soudure chaude du couple doit être plus ou moins enfoncée dans la zone à température constante du four (perte par conductibilité calorifique le long des fils du couple) ⁽¹⁾. Un léger déplacement du couple ne doit pas provoquer de variation de sa force électromotrice.

La mesure des forces électromotrices. — La mesure directe par déviation d'un galvanomètre peut donner des erreurs importantes. Il faut, pour les éviter, que la résistance du circuit extérieur au couple soit telle que les varia-

(1) Le chromel et les alliages de nichromes ont une conductibilité calorifique très inférieure à celle du platine (ce qui dans ce cas est un avantage).

tions de résistance de celui-ci n'influent pas sur la différence de potentiel aux bornes du galvanomètre.

Cette erreur est particulièrement sensible avec les couples platine/platine rhodié, dont la résistance varie de 1 à 4 entre la température ordinaire et 1000° . J'ai toujours utilisé dans ce cas des résistances extérieures supérieures à 200ω et un couple de fort diamètre (0 mm. 5) ⁽¹⁾.

Pour les mesures précises, il vaut mieux utiliser une méthode potentiométrique, ou, si l'on désire conserver la lecture directe des températures, équilibrer presque complètement la f. é. m. du couple par une différence de potentiel connue exactement. La graduation entière du galvanomètre, dont les erreurs de 0 deviennent négligeables, porte alors sur un petit intervalle de température, et le courant débité par le couple est très faible (élimination des causes d'erreur citées plus haut).

Protection des thermocouples. — Jusqu'à 1100° les tubes en silice vitrifiée sont les plus convenables ; au-dessus de 1100° ⁽²⁾ pour les couples platine il vaut mieux utiliser un tube d'alundum ou une porcelaine pauvre en silice ⁽³⁾.

Les couples chromel-alumel sont très sensibles aux gaz réducteurs (cristallisation et cassure du couple). Leur tube protecteur doit être étanche (silice fondue).

⁽¹⁾ Si on prend soin de porter toujours à température élevée à peu près la même longueur de couple, l'erreur n'influe que sur l'interpolation des températures entre les points fixes.

⁽²⁾ A cette température, certaines porcelaines deviennent conductrices et le courant de chauffage du four peut être dérivé dans le montage thermoélectrique (couper le courant du four et observer s'il ne se produit pas simultanément un déplacement de l'aiguille ou du spot du galvanomètre).

⁽³⁾ En présence de SiO_2 au-dessus de 1100° il y a formation de siliciure de platine. On peut l'éviter en maintenant dans le tube protecteur un courant d'oxygène.

2^o Mesure optique des températures.

L'appareil que j'ai utilisé pour la mesure optique des températures est le pyromètre à disparition de filament, fonctionnant en lumière monochromatique (rouge) ($\lambda = 0,65 \mu$).

Je ne donnerai ni son principe ni ses différentes formes de réalisation qui sont classiques ; quelques précautions sont à prendre pour obtenir une mesure correcte de la température par la méthode optique.

Le pouvoir émissif monochromatique ou total des corps varie pour chacun d'eux ; l'énergie qu'ils rayonnent à une même température est différente ; les mesures optiques de températures sur surfaces incandescentes ne sont donc pas comparables.

Le tableau ci-contre montre la variation de pouvoir émissif dans le rouge avec chaque matière :

TABLEAU IV (71)

Corps	T° en C°	Pouvoir émissif pour $\lambda = 0,65 \mu$
Argent		0,05
Cuivre solide		0,11
Cuivre liquide		0,15
Fer solide		0,36
Fer liquide		0,36
Acier liquide		0,40
Nickel		0,37
Platine solide	1 760	0,31
Platine liquide		0,35
Tungstène	2 000	0,43
Carbone	1 000	0,90
Carbone	2 000	0,85
Oxyde de cuivre		0,90
Oxyde de fer	1 000	0,95
Oxyde de nickel	1 300	0,85
Laitiers (valeur moyenne) .		0,65
Réfractaires		
Porcelaines		
Briques		0,25 à 0,50

Il est nécessaire, pour éviter des erreurs grossières, soit de faire des mesures optiques sur une surface de pouvoir émissif constant, soit de tenir compte du pouvoir émissif de chaque substance. La réalisation d'une enceinte isotherme, dont la surface rayonnante est faible par rapport à sa surface totale, permettra dans tous les cas d'obtenir un pouvoir émissif très voisin de 1 (corps noir).

L'énergie émise à une même température sera alors indépendante de la nature du corps.

La réalisation pratique du corps noir peut être obtenue de différentes façons :

1° Le fond d'une cavité de faible diamètre par rapport à sa profondeur, pratiquée dans la substance dont on veut mesurer la température, rayonne comme un corps noir.

2° On peut utiliser également un cylindre creux, long par rapport à son diamètre, chauffé d'une façon uniforme et percé latéralement d'un petit trou sur lequel se fait la visée.

3° Une surface de carbone, dont le pouvoir émissif est élevé (0,9), couverte de quelques diagrammes de même matière, et placée dans un four à chauffage uniforme, constitue aussi une excellente source de rayonnement intégral.

Critérium pratique. — Quand les différents points d'une enceinte sont à la même température, on ne doit rien y distinguer.

Il est également possible, par application de la loi de Wien (72) ⁽¹⁾, de calculer l'erreur faite sur l'évaluation de la température T, pour une surface de pouvoir émissif connu. Le tableau V donne en fonction du pouvoir émissif monochromatique la différence T — S pour plusieurs valeurs de

(1) En effet : soit b_1 la brillance du corps noir à la température T ; b_2 la brillance apparente de la surface incandescente ; la température apparente S qui correspond à la brillance apparente de la surface est donnée par la relation de Wien :

$$\log \frac{b_1}{b_2} = \frac{c_2}{\lambda} \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{T} \right).$$

la température apparente S (exprimée en degrés centigrades).

TABLEAU V (73)

Pouvoir émissif	Températures de brillance mesurées (S) en C°						
	700	1 000	1 500	2 000	2 500	3 000	3 500
0,10	120	210	430	750	1 200		
0,20	80	140	280	470	740	1 100	
0,30	60	100	200	340	520	750	
0,40	45	80	150	250	380	550	
0,50	35	60	110	190	280	390	
0,60	25	40	80	135	200	290	
0,70	17	30	55	90	135	195	
0,80	10	18	35	55	85	125	150
0,90	5	8	15	26	40	55	70

De la source incandescente au pyromètre optique, dont l'objectif doit être largement couvert par le cône lumineux issu du corps noir, il est nécessaire d'éviter toute absorption par les fumées provenant du four, et tout noircissement des glaces ou prismes interposés sur le trajet des rayons. Un courant d'azote ou de gaz inerte allant de la partie supérieure du four à sa partie inférieure élimine les fumées absorbantes ⁽¹⁾.

Pour les fours à vide, la glace de visée du four doit rester parfaitement propre pendant les mesures.

L'absorption par les faces des glaces ou des prismes placés sur le trajet des rayons est loin d'être négligeable. Elle dépend du facteur de réflexion des faces $\left(\rho = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}\right)$ n étant l'indice du milieu.

(1) L'absorption des radiations par l'air, le gaz carbonique, la vapeur d'eau, est faible en lumière rouge ($\lambda = 0 \mu 65$); elle est beaucoup plus importante pour le rayonnement total.

CHAPITRE IV

LES MATIÈRES PREMIÈRES. LES SELS RARES

Du carbonate de cérium pur, contenant une petite quantité de sulfates, m'a été fourni par la Société des Terres Rares.

Les sels de lanthane (nitrate double ammoniacal), de néodyme (nitrate double magnésien) et de samarium pur ont été préparés au laboratoire de M. le professeur Urbain par M. Takvorian ⁽¹⁾.

Les essais que j'ai effectués en vue de la préparation du praséodyme métallique ont porté sur un sel contenant probablement comme nous le verrons par la suite une quantité notable de lanthane.

a) *La préparation des chlorures anhydres.* — De nombreuses méthodes permettent la préparation des chlorures anhydres des éléments rares. Citons notamment :

1° La déshydratation du chlorure hydraté dans un courant de gaz chlorhydrique (75) ou en présence de chlorure d'ammonium.

2° L'action sur l'oxyde rare chauffé de la vapeur de protochlorure de soufre Cl^2S^2 (76) ou d'un mélange de chlore et de bichlorure de soufre (77) ou encore de tétrachlorure de carbone.

3° Une autre méthode (78) consiste à faire agir une solution de gaz chlorhydrique dans l'éther sur un benzoate de terre rare. L'acide benzoïque déplacé passe en solution dans

⁽¹⁾ Je tiens à exprimer ici à la Société des Terres Rares et à M. Takvorian mes sincères remerciements.

l'éther. Le procédé s'applique surtout à de petites quantités de matière et donne un chlorure très pur.

J'ai effectué la préparation des chlorures anhydres en deux opérations successives.

1° La solution de chlorure ⁽¹⁾ exempte de sulfate est évaporée au bain de sable en présence de chlorure d'ammonium.

2° Le produit obtenu solide et partiellement déshydraté est chauffé ensuite un peu au-dessous du point de fusion du chlorure pur dans un courant de gaz chlorhydrique parfaitement sec et exempt d'oxygène.

La déshydratation au-dessous du point de fusion permet d'avoir une surface de contact beaucoup plus grande entre le gaz chlorhydrique et le chlorure qui se présente sous une forme spongieuse. Il suffit à la fin de l'opération d'élever la température au-dessus du point de fusion du chlorure; celui-ci, après refroidissement, est compact et moins sensible que le sel spongieux à l'action de l'air.

Les chlorures rares attaquent sensiblement à leur point de fusion la plupart des réfractaires ou des porcelaines avec ou sans couverte. Les creusets de quartz, qui sont également un peu attaqués, cristallisent rapidement sous l'action des chlorures rares (minéralisation). J'ai utilisé pour la préparation de ceux-ci une nacelle de platine, métal qui résiste très bien. Si le chlorure n'est pas fondu, une nacelle de graphite pur convient également.

Le dispositif opératoire comprend (fig. 13) :

1° Un appareil générateur d'acide chlorhydrique ⁽²⁾ (acide

⁽¹⁾ La mise en solution de chlorures partiellement transformés en oxychlorures (résidus d'électrolyse) est quelquefois très difficile, même dans l'acide chlorhydrique concentré. On y parvient de la façon suivante : l'oxychlorure est décomposé par l'ammoniaque ou la potasse ; l'oxyde obtenu est ensuite beaucoup plus facilement soluble dans l'acide chlorhydrique.

⁽²⁾ L'acide sulfurique doit être exempt d'acide nitrique (qui peut être entraîné dans l'appareil et limiter la réaction de chloruration) ; celui-ci est éliminé au préalable par chauffage de l'acide sulfurique en présence de fer (décomposition catalytique de NO^3H).

sulfurique et chlorure de sodium), suivi d'une colonne desséchante à circulation continue d'acide sulfurique concentré.

Cette colonne (type M. Billy) de 5 cm. environ de diamètre et de 80 cm. de hauteur active, permet d'obtenir un gaz chlorhydrique rigoureusement sec ; débit 1 cm^3 environ à la seconde, avec une circulation d'acide sulfurique de l'ordre de 50 cm^3 à l'heure.

Le gaz pénètre ensuite dans un four tubulaire (en quartz ou en porcelaine) comportant deux chauffages A et B.

La transformation d'oxychlorure en chlorure se fait avec

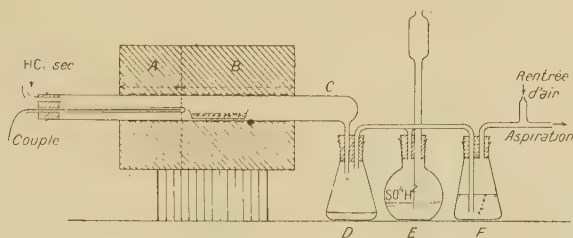


Fig. 13.

formation de vapeur d'eau ; il faut éviter sa condensation en avant du tube. La partie A est portée la première à température élevée ; la partie B dans laquelle se trouve la nacelle de platine contenant le chlorure rare est chauffée ensuite doucement pour éviter les projections de chlorure encore hydraté.

Si l'opération est bien conduite, toute la vapeur d'eau se condense en C dans le tube horizontal et s'élimine dans le flacon D. Les barboteurs E et F servent à régulariser la pression dans l'ensemble de l'appareil. Les essais portent sur 10 à 30 g. de chlorure rare.

Le chlorure de lanthane est obtenu anhydre en quelques heures ; le chlorure de cérium en 5 à 6 heures. Il est nécessaire pour débarrasser le chlorure de néodyme de toute trace d'oxychlorure de le maintenir de 12 à 15 heures à haute température dans le courant de gaz chlorhydrique.

Le chlorure de samarium paraît difficile à obtenir exempt d'oxyde par cette méthode.

b) *La préparation des chlorures mixtes.* — Si la préparation des chlorures purs est malaisée pour certains éléments de la série cérique, celle des chlorures mixtes est beaucoup plus facile.

Comme nous le verrons par la suite, le bain fondu soumis à l'électrolyse comporte toujours une certaine quantité de chlorure alcalin ; celui-ci peut être ajouté à la solution aqueuse de chlorure rare. L'évaporation de cette solution donne un chlorure mixte très peu chargé en oxychlorure. L'action de l'acide chlorhydrique à 650-700° est alors très rapide, et, après 1 à 2 heures de contact, on obtient un sel mixte fondu parfaitement exempt d'oxychlorure. Ce procédé a été appliqué avec succès pour tous les éléments du groupe cérique et le gadolinium.

La volatilité des chlorures alcalins n'étant pas négligeable à la température de chloruration il importe d'en mettre avant le traitement à haute température une proportion légèrement supérieure à celle que l'on veut obtenir dans le sel mixte final.

c) *Volatilité des chlorures rares.* — Les sels rares de lanthane, cérium, néodyme, au-dessous de 1000° environ, ne sont pas entraînés comme les chlorures alcalins par le courant de gaz chlorhydrique. J'ai fait également des essais d'entraînement dans un courant d'azote ; au-dessous de la température indiquée le chlorure alcalin sublimé ne contient pas de traces de chlorure rare. Cette certitude est précieuse pour les électrolyses de chlorures fondus ; en opérant au-dessous de 1000° les pertes de sel rare par sublimation sont négligeables ⁽¹⁾.

(1) Dans l'électrolyse, il peut y avoir entraînement de sel rare à l'état pulvérisé, par le chlore dégagé, mais les pertes sont très petites.

CHAPITRE V

SUR LA PRÉPARATION DU CÉRIUM PAR ÉLECTROLYSE DE SON CHLORURE FONDU

Les conditions de rendement maximum de l'électrolyse ont été déterminées sur le chlorure de cérium ; cet élément, le plus abondant du groupe des terres rares, est facile à obtenir à l'état pur. Le cérium est aussi après le lanthane le plus électropositif des métaux cériques et par conséquent, à température égale, plus actif que les métaux voisins vis-à-vis du matériel électrolytique.

Ces essais systématiques ont eu pour but de fixer une composition du bain de sel fondu et un dispositif électrolytique tels, que même pour de très petites quantités de matière première, le rendement en métal déposé soit notable.

En vue de satisfaire à ces conditions, j'ai cherché à contrôler séparément différents facteurs susceptibles, comme nous l'avons vu au chapitre II, de modifier le rendement de l'électrolyse (densités cathodiques et anodiques, diffusion des produits anodiques et cathodiques). La température a été maintenue pour tous ces essais au-dessus, mais aussi près que possible du point de fusion probable du métal ⁽¹⁾.

(1) En opérant par analogie avec les électrolyses par voie aqueuse, il aurait peut-être été possible de déposer à l'état compact le métal en bain de sel fondu au-dessous de sa température de fusion. La condition primordiale dans ce cas est, pour éviter la pulvérisation du métal dans le bain (chapitre II), d'opérer avec une faible densité cathodique, très inférieure à celle que l'on emploie pour le dépôt du métal à l'état fondu. Les opérations sont de longue durée, et le rôle des phénomènes perturbateurs de l'électrolyse : diffusion, convection des produits déposés ou dégagés aux électrodes, oxydation superficielle du bain, attaque du creuset et des électrodes, devient très important ; il est difficile d'envisager par cette méthode la préparation d'un métal pur.

1° La composition du bain d'électrolyse.

Dans tous les essais, le chlorure de terre rare a été additionné de chlorure alcalin ; la présence de celui-ci diminue la viscosité, et par conséquent la résistivité du bain fondu, et il permet d'obtenir un courant d'électrolyse plus régulier ; d'autre part, sa présence ralentit fortement au cours de l'électrolyse la formation d'oxychlorure.

J'ai choisi, parmi les métaux alcalins, le potassium, plus électropositif que le sodium et le lithium (1).

L'écart entre le potentiel de décomposition du cérium ($E = 2,097$ V.) et du potassium ($E = 2,614$ V. à la température ordinaire) permet d'éviter le dépôt simultané des deux métaux ; en effet, la teneur du cérium en potassium est restée toujours dans les différents essais inférieure à quelques 0/0.

L'addition de chlorure de potassium au chlorure de cérium augmente le volume total du bain fondu. Il eût été commode, pour utiliser de petites quantités de sels rares, d'employer des bains à teneur importante en chlorure de potassium : 80-90 0/0.

J'ai effectué d'abord des électrolyses avec un bain contenant 80 0/0 de chlorure de potassium et 20 0/0 de chlorure de cérium. La température d'électrolyse est de 850°. Dans un creuset de porcelaine de forme simple, avec une anode en carbone et une cathode en molybdène (non attaqué par le cérium), je n'ai pas obtenu de dépôt de métal. Le bain prend un aspect grisâtre, dû à la dispersion de très fines particules de métal oxydé dans la masse de l'électrolyte. Pour dissoudre la couche d'oxyde qui empêche l'agglomération du

(1) Nous avons vu au début de ce travail que vers 900°, température d'électrolyse, le chlorure de baryum possède un potentiel de décomposition supérieur à celui du chlorure de potassium ; son choix serait néanmoins défectueux pour la raison suivante : le point d'ébullition du baryum dans le vide est de 1 150° C. ; celui du potassium à la pression ordinaire est très inférieur, ce dernier est donc plus facile à éliminer par fusion dans le vide du métal rare.

métal, j'ai ajouté au bain de chlorures avant l'électrolyse une proportion de fluorure de calcium de 4 à 10 o/o ; je n'ai obtenu aucun dépôt de métal compact ; le bain après électrolyse a une teinte plus foncée que dans le premier cas. Le métal est tout entier à l'état pulvérisé dans le chlorure. La présence de fluorure de calcium paraît favoriser la formation de brouillard métallique. Dans d'autres essais le bain ayant toujours la même composition, j'ai utilisé le dispositif électrolytique suivant (fig. 14) :

Le chlorure fondu (20 gr. CeCl_3 + 80 gr. KCl) est contenu dans un creuset de porcelaine. Un courant d'hydrogène arrive dans le fond du bain par un tube en quartz 3 ; il sort par petites bulles sous la cathode (cylindre de molybdène) qui tourne à environ un tour à la seconde. Le tube 5 en porcelaine sépare la cathode 1 et l'anode 4 en carbone qui est placée latéralement ; la polarisation due à l'effet anodique est importante.

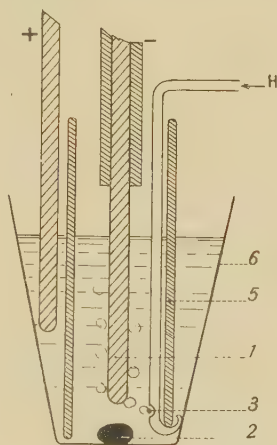


Fig. 14.

Une première opération, faite avec 2 ampères sous 24 volts, a duré environ 1 heure et a donné 1 gr. de métal (2) compact très malléable. La densité cathodique était d'environ, 0,3 ampère par cm^2 . Il est à remarquer que le brouillard métallique, beaucoup moins intense que dans les opérations précédentes, est localisé dans la partie inférieure du creuset, au voisinage immédiat du métal fondu ; la partie supérieure du bain reste blanche au refroidissement.

Une seconde opération, faite dans les mêmes conditions, mais avec une densité cathodique plus élevée : 1 ampère par cm^2 (courant total 7 ampères) n'a pas donné de métal compact.

La densité cathodique semble avoir dans ces essais une grande importance. Malgré ces résultats satisfaisants je n'ai pas poursuivi les électrolyses en présence d'hydrogène; le poids total de bain nécessaire est important et il n'est pas possible malgré la dilution du sel rare d'opérer sur de très petites quantités de celui-ci ⁽¹⁾.

Les bains de chlorure à 20 o/o de sel rare ne donnent pas en l'absence d'hydrogène de dépôt de métal; j'ai augmenté dans les essais suivants la concentration du chlorure de cérium. Quelques essais d'électrolyse faits sur un mélange : chlorure de cérium 60 o/o, chlorure de potassium 40 o/o, n'ont donné que de petites quantités de métal compact, sous une forme hétérogène. Le métal ne reste pas à la cathode; il se disperse en grappes irrégulières dans la masse du bain et vient brûler de temps à autre à la surface de l'électrolyte; de fréquents court-circuit se produisent pendant l'électrolyse et il faut constamment déplacer l'anode pour maintenir la tension d'électrolyse à une valeur suffisante.

L'addition au bain de 3 à 5 o/o ⁽²⁾ de fluorure de calcium permet d'éviter ces inconvénients. Le métal qui reste constamment au voisinage de la cathode est rassemblé en une masse compacte, la plupart du temps en un seul bloc parfaitement homogène.

2^o Etude du dispositif électrolytique (79).

Dans les essais suivants, j'ai employé une composition de bain constante :

40 o/o de chlorure de potassium,

60 o/o de chlorure de cérium exempt d'oxychlorure,

additionnés de 3 à 5 o/o de fluorure de calcium précipité.

(1) Avec un dispositif électrolytique de petites dimensions, le courant d'hydrogène entraînerait en dehors du creuset la plus grande partie de l'électrolyte.

(2) La solubilité du CaF_2 dans le bain à 900° n'est pas très supérieure à 5 o/o. Il faut éviter le CaF_2 en excès qui est difficile à dissoudre dans le bain.

Un premier dispositif (fig. 15) m'a permis de déterminer approximativement la quantité de métal perdue par diffusion dans le bain.

Celui-ci est contenu dans un creuset de porcelaine (5). La cathode (1) en molybdène est protégée dans sa partie supérieure par un courant de gaz carbonique. L'anode (2) en carbone tourne à l'intérieur d'un manchon de porcelaine qui empêche la diffusion dans le bain du chlore dégagé; celui-ci retenu par un joint de mercure recouvert d'huile est dissous

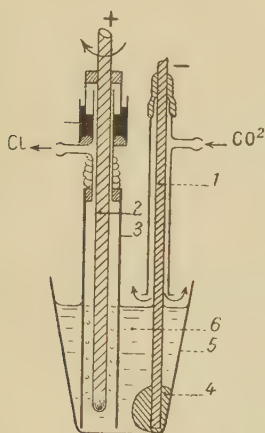


Fig. 15.

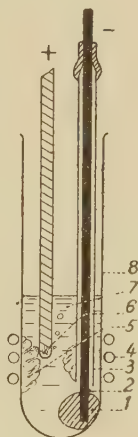


Fig. 16.

dans des appareils absorbeurs et dosé ensuite par pesée. La rotation de l'anode diminue fortement la polarisation.

Le rendement en métal : rapport du poids de métal compact déposé au poids de métal total contenant dans le bain, est de 26,0/o ; le rendement en courant est de 19 o/o. Le métal diffusé dans le bain (calculé d'après les poids du chlore dégagé et du métal déposé à l'état compact) est de 12 o/o.

Ce dispositif dans lequel la diffusion est faible présente l'inconvénient d'un appareillage encombrant et exige pour chaque opération une trop grande quantité de sel fondu.

Dans une autre série d'essais (fig. 16) j'ai utilisé un creu-

set de porcelaine (8) de forme tubulaire, dans lequel le bain fondu occupe une plus grande hauteur.

Pour diminuer la diffusion, un enroulement de tubes de cuivre (4), parcourus par un courant d'air, permet de refroidir localement le bain fondu et de réaliser entre l'anode (6) et la cathode (2) un diaphragme de sel en partie solidifié.

La cathode est isolée dans sa partie supérieure par un tube de quartz. La température du bain est mesurée par un couple chromel-alumel, protégé du contact des chlorures fondus par un tube de quartz.

Voici les caractéristiques de la meilleure opération :

Constituants . . .	{	CeCl ³	30 g.
		KCl fondu . . .	20 g.
		CaF ²	3 g.

Temps d'électrolyse : 1 h. 1/2.

Ampères moyens : 5.

Volts moyens : 14.

Densité cathodique : 3 ampères par centimètre carré.

Métal obtenu : 5 g.

Rendement en métal : 30 o/o.

Rendement en courant : 40 o/o.

Température du bain. { partie supérieure : 800°.
partie inférieure : 850°.

Inconvénients du procédé.

1° La surtension anodique est forte.

2° Le bain n'est pas homogène à cause du diaphragme de sel fondu ; le mélange s'appauvrit en terre rare au voisinage de la cathode et on ne peut électrolyser qu'une partie du mélange fondu.

J'ai cherché ensuite à augmenter la surface relative de la cathode. La solution la meilleure a été d'ajuster dans le fond d'un creuset de carbone (2) (fig. 17) un creuset en por-

celaine ou en quartz (7) de forme tubulaire, qui constitue le compartiment cathodique. Le creuset de carbone qui sert d'anode possède une grande surface de contact avec le bain, et la surtension due à l'anode est faible. Au centre près du creuset inférieur (7) descend une tige de molybdène (4) ou de tungstène servant de cathode.

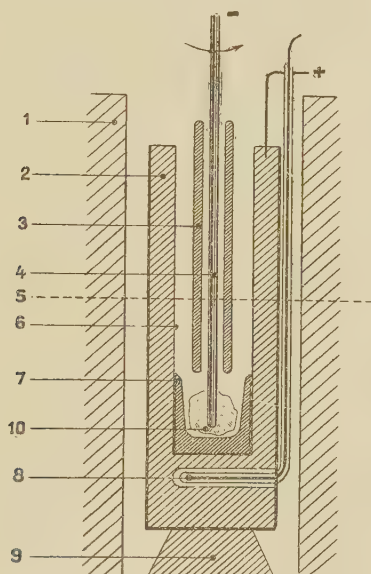


Fig. 17.

Cette tige est protégée dans sa partie supérieure par un manchon cylindrique (3) de même matière que le creuset (7). La cathode peut être tournante et son mouvement est solidaire de celui du manchon (3).

Le métal déposé s'amasse en (10) au fond du creuset non conducteur ; il constitue lui-même vers la fin de l'opération une partie importante de la cathode. Un chauffage extérieur permet de régler la température, qui est mesurée en (8) dans

le fond du creuset de carbone, dans une partie très voisine du métal déposé..

Les avantages de ce dispositif sont nombreux :

1° Il est possible d'utiliser un creuset de très petite capacité. En raison de la grande surface relative de l'anode (constituée par le creuset de carbone lui-même) l'effet anodique n'est pas très important, même pour un creuset de 8 à 10 mm. de diamètre.

2° La rotation de la cathode et de son manchon protecteur provoquant un léger brassage du bain, la composition de celui-ci reste homogène au cours de l'électrolyse.

3° L'espace annulaire compris entre le manchon (3) et le bord du creuset inférieur (7) est relativement étroit; la diffusion du chlore et du métal l'un vers l'autre est peu importante.

4° La capacité de la chambre cathodique n'est qu'une petite partie de la capacité totale du creuset. Elle est encore diminuée par l'accumulation du métal dans la partie inférieure. On peut ainsi pousser l'électrolyse plus loin qu'avec les autres procédés, le contact entre l'anode et la cathode étant assuré par un faible poids de sel.

Les résultats obtenus sont très réguliers.

La rotation de la cathode a une grande importance; en effet, sans agitation, le rendement en métal de l'électrolyse est de 40 o/o, le rendement en courant de 25 o/o (1). Avec une rotation de la cathode de 1 tour à la seconde (vitesse qu'il ne faut pas dépasser pour ne pas émulsionner le métal dans l'électrolyte) le rendement passe à 70 o/o, le rendement en courant à 50 o/o.

Voici le résultat détaillé d'une électrolyse :

Le creuset inférieur, en quartz fondu, a les dimensions suivantes :

(1) Quand la cathode est fixe le métal s'accroche parfois le long du creuset inférieur et établit un court-circuit entre les électrodes; l'électrolyse doit souvent être arrêtée prématurément.

16 mm. de diamètre intérieur,
19 mm. de diamètre extérieur,
25 mm. de hauteur.

Le tube de graphite (anode) a :

20 mm. de diamètre intérieur,
80 mm. de hauteur,
7 mm. d'épaisseur.

L'épaisseur du tube de carbone, souvent légèrement poreux, doit être assez grande; sans cela le sel fondu filtre à travers.

La cathode, constituée par un cylindre de molybdène, de 4 mm. de diamètre, est en contact avec le bain sur une hauteur de 1 cm. 5; dans sa partie supérieure elle est protégée par un tube de quartz de 1 mm. d'épaisseur. La température d'électrolyse réglée à l'aide d'un four à résistance de nichrome est maintenue constante à 850°. L'effet Joule dans l'électrolyse doit être réduit, sinon le seul passage du courant chauffe trop fortement le bain.

Constituants de l'électrolyse :

25 g. de CeCl_3 pur,
16 g. de KCl ,
2 g. de CaF_2 précipité.

La marche de l'électrolyse est résumée tableau VII.

TABLEAU VII

Temps d'électrolyse	Ampères	Volts
0	10	15
15 minutes	»	12
30 »	»	11,5
60 »	»	11
90 »	»	10

(1) Quand la cathode est fixe le métal s'accroche parfois le long du creuset inférieur et établit un court circuit entre les électrodes; l'électrolyse doit souvent être arrêtée prématurément.

La tension d'électrolyse diminue en fonction du temps ; le bain s'enrichit en métal diffusé et il se superpose à la conductibilité ionique du bain une conductibilité due à la convection et à la diffusion de particules métalliques dispersées.

Le poids de métal obtenu compact est de 8 g. 8 (rendement en métal 70 o/o, en courant 50 o/o).

Une autre électrolyse, faite dans des conditions identiques, mais avec un bain de la composition suivante :

CeCl^3		20 g.
KCl		16 g.
CaF^2		0 g. 5

a donné un rendement en métal de 45 o/o, très inférieur au précédent ; la présence dans le bain de 4 o/o environ de CaF^2 paraît indispensable pour obtenir le rendement maximum.

Electrolyse de petites quantités de matière. — Le dispositif électrolytique décrit permet, comme nous l'avons vu, d'opérer avec très peu de matière première.

J'ai fait des essais portant sur le poids de sel fondu suivant :

CeCl^3		2 g. 5
KCl		1 g. 7
CaF^2		0 g. 3

Le creuset d'électrolyse (creuset extérieur en carbone) a 9 mm. de diamètre. Le creuset intérieur en quartz a 7 mm. de diamètre intérieur et 10 mm. de hauteur.

L'anode tournante est constituée par un fil de molybdène de 1 mm. 5 de diamètre ; elle est protégée vers le haut par un tube fin en quartz.

Pour éviter des pertes de sel rare, le tube de carbone, aussi étanche que possible, a été préalablement rempli de chlorure de potassium fondu, puis vidé presque entièrement avant l'introduction du creuset inférieur en quartz ; les vides existant (a) (fig. 18) entre le creuset de quart et le creuset de carbone sont ainsi occupés par du chlorure de potassium.

La température étant amenée avant l'électrolyse à 850° , l'électrolyse est commencée sous une tension de 24 volts, nécessaire pour faire passer un courant moyen de 1 ampère à 1,2 ampère (densité cathodique 5 amp./cm²). La surtension anodique, en raison des faibles dimensions du creuset, est assez élevée et l'effet Joule est important. Dès le début de l'électrolyse, le chauffage extérieur du creuset est supprimé; malgré

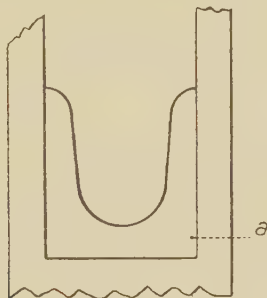


Fig. 18.

cela la température du bain s'élève pendant le passage du courant jusqu'aux environs de 1000° . La durée de l'opération est de 1/2 heure environ pour obtenir la décomposition de la majeure partie du sel (1). Le poids de métal compact est de 0 g. 9; le rendement en métal est de 65 o/o.

La dernière méthode décrite permet donc d'opérer sans pertes importantes, sur une petite quantité de sel rare pur, avec un rendement en métal qui dépasse encore 60 o/o.

(1) Il ne faut pas pousser trop loin l'électrolyse. S'il ne reste pas sur le métal une couche suffisante de chlorure, il s'oxyde avec incandescence.

CHAPITRE VI

LE CÉRIUM PUR

Les essais mentionnés dans le chapitre précédent ont été faits avec un matériel d'électrolyse plus ou moins attaquable par le bain de chlorure ou le métal fondu. Suivant la nature du creuset, le cérium obtenu contient des proportions variables de silice, d'alumine et de fer (tableau VIII) (1).

TABLEAU VIII

Nature du creuset		Teneur du cérium			Observations
		silice	alumine	fer	
Fer . . .	ordinaire			2 à 6 o/o	Couverte très attaquée.
Porcelaine	avec couverte . Berlin sans	0,7	1,2		
	couverte . P. F. S.	0,7	0,4		
	très siliceuse .	1,5	0,2		
Amiante.					Formation d'un alliage cassant.
Quartz fondu, creuset extérieur en carbone	Electrolyse sur 4 gr. de chlorure.	0,9	0,1	0,2	5 o/o de CaF_2 dans le bain
	Electrolyse sur 50 gr.	0,5			5 o/o de CaF_2 dans le bain
		0,2			0,5 o/o de CaF_2 métal mal aggloméré.

(1) La valence gramme du cérium est beaucoup plus élevée que celle de ses impuretés (silicium, aluminium, fer) ; celles-ci peuvent donc s'allier ou se combiner à une masse de cérium plus importante que leur masse propre.

Plusieurs dosages de carbone ont été faits dans le cérium. Le métal en limaille, dilué dans 10 fois son poids d'alumine, pour éviter les projections, est brûlé dans un courant d'oxygène; CO^2 est dosé par absorption. La teneur en carbone est toujours, pour les différents dispositifs d'électrolyse, inférieure à 1/1 000^e.

Il restait à trouver une matière réfractaire peu sensible aux variations de température, de conductibilité électrique faible, qui résiste à l'action du cérium fondu.

Les creusets en magnésie de fabrication courante sont trop poreux et solubles dans le bain de sel fondu pour être utilisés dans l'électrolyse. En 1930, M. le professeur Damiens parvenait à préparer une porcelaine de fluorine (80) compacte, par mélange de fluorine (fondue ou naturelle) broyée et de fluorine précipitée. La pâte de fluorine, si elle est cuite suffisamment au-dessous de son point de fusion, devient pratiquement imperméable. La fluorine, dans cet état, est beaucoup moins sensible qu'à l'état cristallisé aux variations de température et sa conductibilité électrique à l'état solide est négligeable.

J'ai mentionné précédemment qu'aux environs de la température d'électrolyse du chlorure de cérium on pouvait dissoudre assez rapidement dans le bain environ 5 o/o de fluorure de calcium, dont la dissolution paraît ensuite fortement ralentie ⁽¹⁾.

Si le bain de chlorure fondu est saturé de fluorure, un creuset de même nature sera peu attaqué; d'autre part, nous savons, que chimiquement, le cérium et son chlorure, fondus, sont probablement sans action sur le fluorure de calcium (voir introduction).

M. Damiens ⁽²⁾ a bien voulu, pour mes premiers essais,

⁽¹⁾ La solubilité et la vitesse de dissolution dans le bain de sel fondu de la porcelaine de fluorine paraissent dépendre du degré de cuisson de celle-ci.

⁽²⁾ J'exprime ici à M. le professeur Damiens mes très vifs remerciements pour son obligeance.

faire exécuter des creusets et des tubes en fluorine. J'ai pu, avec ce matériel, effectuer des électrolyses suivant le dispositif indiqué chapitre V, figure 17.

Les résultats ont été concluants :

Le métal obtenu ne contient pas de calcium; les spectres d'arc, faits sur l'oxyde par MM. Pied et Chatelet, ne donnent pas les raies du calcium. La fluorine n'est donc pas décomposée par le cérium. J'ai utilisé la porcelaine de fluorine pour les essais de préparation du cérium et des métaux cériques purs.

LA PRÉPARATION DU CÉRIUM PUR.

J'ai toujours employé le dispositif (chap. V, fig. 17) qui a donné avec des creusets de quartz d'excellents rendements.

Le matériel en contact avec le bain fondu est constitué par du carbone, du molybdène et de la fluorine. J'ai d'abord cherché à débarrasser ces éléments des impuretés qu'ils pouvaient contenir.

L'anode. — L'anode en molybdène est restée plusieurs heures au contact du cérium et du bain de chlorure fondu à 850°. La partie de l'anode restée à l'air libre est protégée par un courant de gaz carbonique; cette opération a été renouvelée 3 fois; entre chaque immersion dans le bain et le métal fondus, l'anode est lavée à l'eau et à l'acide chlorhydrique dilué, pour la débarrasser du cérium et du sel adhérents. Pour une anode de 50 g., dont la surface en contact avec le métal fondu est de plusieurs centimètres carrés, la variation de poids entre la première et la dernière immersion est inférieure à 3/10^e de mg. J'ai considéré le molybdène comme rigoureusement insoluble dans le cérium à 850° (1).

(1) GUERTLER a également montré (80 bis) que le molybdène ne formait pas au rouge d'alliages avec les métaux rares.

La cathode en carbone. — Le carbone lui-même n'est pas dissous, mais ses impuretés silice, alumine et fer se concentrent dans le bain de chlorure et le métal. La teneur en cendres du graphite type Acheson qui a servi à faire mes creusets est en moyenne de 0,50/o. Le creuset de carbone, ajusté au tour sur le creuset de fluorine ⁽¹⁾, est d'abord traité plusieurs jours par des solutions d'acide chlorhydrique concentré. J'ai éliminé ainsi la presque totalité du fer et de l'alumine; après lavage à l'eau et séchage, le creuset est ensuite laissé 2 jours dans l'acide fluorhydrique concentré, contenu dans un vase en paraffine, fermé par un bouchon de même matière; après un dernier lavage à l'acide fluorhydrique, puis à l'eau, le creuset séché est devenu extrêmement poreux; il est inutilisable pour l'électrolyse des chlorures fondus. Le carbone doit reprendre un état plus compact. Je n'ai obtenu ce résultat qu'en portant le creuset entier à une température voisine de 2500°. Il se produit alors une graphitisation de la masse de carbone ⁽²⁾ et la porosité diminue considérablement. J'ai employé pour ce traitement un four à tube de carbone (décrit chapitre III). J'ai pu également par seul traitement à température élevée purifier les creusets de carbone. La silice et l'alumine sont réduites et les métaux correspondants distillent ainsi que le fer. A la température de 2800°, les impuretés sont entièrement éliminées. La graphitisation du creuset se produit simultanément.

La porcelaine de fluorine. — La fluorine naturelle, finement pulvérisée, est mélangée dans la proportion de 75 0/o à 25 0/o ⁽³⁾ de fluorine précipitée colloïdale, contenant le minimum d'eau nécessaire pour former une pâte liante;

⁽¹⁾ Après la cuisson de celui-ci, car le retrait de la fluorine est notable.

⁽²⁾ A 2500° la tension de vapeur du carbone n'est pas négligeable; la vapeur de carbone se condense peut-être dans les pores du creuset et diminue leur diamètre.

⁽³⁾ Proportions adoptées par M. DAMIENS.

celle-ci après un certain temps de digestion ⁽¹⁾ est moulée sous pression en forme de cylindres. Les cylindres séchés et cuits à 400°, peuvent être alors travaillés au tour. Le travail de la fluorine, qui est très abrasive, nécessite des outils fortement trempés. L'emploi d'outils en molybdène ou en tungstène, métaux très durs, convient bien. En outre il permet d'éviter l'introduction de traces de fer dans la fluorine. Après le façonnage, les pièces de fluorine subissent leur cuisson définitive ⁽²⁾. La cuisson doit être progressive, et la montée à la température maximum lente. J'ai fait, sur les cylindres moulés qu'a bien voulu me procurer M. Damiens, quelques essais de cuisson.

TABLEAU IX

Temps de cuisson	Température max.	Etat du creuset
24 heures	850°	Poreux
6 »	1 000°	Légèrement poreux
6 »	1 050°	Imperméable
6 »	1 100°	Imperméable
6 »	1 150°	Imperméable ⁽²⁾
⁽²⁾ Dès que la température dépasse 1 100°, les pièces de fluorine qui, après cuisson, paraissent convenables, cristallisent au bout de quelques jours et perdent toute solidité. La température de 1 100° C. paraît être la limite de cuisson de la porcelaine de fluorine.		

Malgré l'emploi de fluorine et de creusets de carbone purifiés, l'examen spectrographique du cérium (spectre d'arc)

⁽¹⁾ La porcelaine est plus homogène quand la pâte n'est pas utilisée immédiatement (par exemple 15 jours après sa préparation).

⁽²⁾ La fluorine joue vis-à-vis de nombreux réfractaires le rôle de fondant. Une pièce de fluorine en contact à haute température avec une matière siliceuse, donne avec celle-ci un mélange fusible. Les pièces de fluorine sont placées dans un four à moufle, sur une plaque de platine ou de carbone; mais au contact de ce dernier la fluorine devient légèrement grise.

révélaient la présence de silicium. La porcelaine de fluorine, en effet, renferme 75 o/o de fluorine naturelle, qui contient des proportions variables de silice. M. Damiens a fait traiter spécialement pour mes essais de la fluorine naturelle, finement pulvérisée, par de l'acide fluorhydrique; la surface ⁽¹⁾ des grains de fluorine est ainsi débarrassée de silice.

Les électrolyses en porcelaine de fluorine. — L'inconvénient principal de ces opérations résulte de la concentration progressive de la fluorine dans le bain. Le chlorure de cérium se décompose et le chlorure alcalin se volatilise en partie; le volume du bain est donc, vers la fin de l'opération, considérablement réduit. La fluorine, déjà en solution saturée au début de l'électrolyse, se concentre et rend l'électrolyte pâteux. L'électrolyse est assez rapidement arrêtée (1/2 h. au lieu de 1 h. 1/2 dans les opérations ayant donné le rendement maximum en creuset de quartz). J'ai essayé de ne pas mettre de fluorine au début de l'électrolyse : l'agglomération du métal est mauvaise. J'ai essayé également d'ajouter du chlorure alcalin au cours de l'électrolyse, mais le métal produit est en partie scorifié, et le rendement n'augmente pas.

L'électrolyse de 20 g. de chlorure de cérium, additionné des proportions déjà fixées de chlorure de potassium et de fluorure de calcium, ne permet pas d'obtenir plus de 2 g. 5 de cérium compact. Refondu dans un vide élevé (élimination du potassium et du chlorure rare occlus) le métal donne un spectre d'arc ⁽²⁾ qui ne présente pas les raies du calcium; le silicium par contre est encore visible.

J'ai recherché sur le cérium préparé en porcelaine de

(1) Le lavage de la fluorine à l'acide fluorhydrique n'élimine pas la silice contenue dans l'épaisseur des grains de F^3Ca .

(2) Je remercie MM. Pied (+) et Châtelet, qui ont bien voulu examiner les spectrogrammes relatifs au cérium, au lanthane, et au néodyme purs.

fluorine le carbone (indosable), le silicium (de 0,1 à 0,05 o/o)⁽¹⁾ le fer (0,01 à 0,005 o/o). Le total des impuretés ⁽²⁾ dosées est compris entre 1/1 000^e et 1/2 000^e du poids du métal, qui peut ainsi être considéré comme *cérium pur* (81).

⁽¹⁾ Cette dernière teneur en silicium correspond au métal préparé en creuset de fluorine purifié par immersion dans l'acide fluorhydrique.

⁽²⁾ La silice est dosée par la méthode usuelle ; le fer est dosé colorimétriquement au sulfocyanure.

CHAPITRE VII

LES MÉTAUX DU GROUPE DU CÉRIUM

Le dispositif électrolytique utilisé (chapitre V, fig. 17) pour la préparation du cérium a été employé avec succès pour l'isolement des métaux du groupe cérique : lanthane, néodyme, praséodyme.

La méthode qui a permis d'obtenir le cérium pur, basée sur l'emploi de porcelaine de fluorine, s'applique également à la préparation du lanthane et du néodyme ; par contre, le praséodyme métallique, de point de fusion plus élevé que ces deux derniers métaux, ne peut être obtenu en porcelaine de fluorine (point de fusion 1360° C.) (1).

Le lanthane métallique (82). — Le chlorure de lanthane, pour tous les essais d'électrolyse, est additionné des mêmes proportions de chlorure de potassium et de fluorure de calcium, que celles adoptées pour la préparation du cérium (60 o/o de Cl^3La — 35 o/o de ClK — 5 o/o de F^2Ca).

Les essais (de 1 à 6, tableau X) ont permis la détermination de la température d'électrolyse la plus convenable pour le dépôt du métal.

La densité cathodique de ces essais est en moyenne de 4 ampères par centimètre carré.

(1) La fluorine au-dessus de 1100° est très soluble dans le bain de chlorures fondus.

Essai	Poids de LaCl_3	Nature du creuset inférieur et du tube	Traitement du creuset de carbone	Electrolyse		
				T° moyenne	Durée	Amp. mo.
I	25	F^2Ca	non traité			
II	25	»	»			
III	25	»	»	900	1 h.	10
IV	25	»	»	930	1 h.	10
V	25	»	»	970	1 h. 15	12
VI	25	»	Lavé 4 fois à HCl , chauffé à 2000° sous $1/2$ mm.	1 000	1 h.	12
VII	25	quartz	Id.	960	1 h. 30	12
VIII	2,5	»	Id.	1 000	35 min.	0,75 à
IX	60	»	Lavé à HCl chauffé à 1200° .	960	1 h. 25	25 à
X	25	F^2Ca purif.	Lavé à HCl chauffé à 2000° dans le vide.	960	1 h. 20	10

	Poids de métal	Rt en Cl	Rt en métal	Observations
				Rupture du tube protecteur pendant l'introduction dans le sel fondu.
				Id., après quelques minutes d'électrolyse.
	néant			Bain gris, métal diffusé, électrolyse en dessous du point de fusion du Lanthane.
7	1 g. 5	9 o/o	11 o/o	Métal fragmenté.
7	6 g.	25 o/o	45 o/o	Métal compact, marche très régulière de l'électrolyse.
6	5 g.	25 o/o	36 o/o	Métal compact.
7	8 g. 5	32 o/o	61 o/o	Id.
4	o g. 9	60 o/o	64 o/o	Métal compact, attaque l'eau nettement à froid (présence de potassium).
8	20 g.	30 o/o	60 o/o	Le courant de 30 A est maximum ; au dessus l'effet anodique se produit et il ne passe plus que quelques ampères.
7	5 g.	25 o/o	36 o/o	Electrolyse régulière.

La seule modification apportée au dispositif électrolytique pour la préparation du lanthane a été motivée par l'insuccès de l'essai II. Le tube protecteur de cathode en fluorine dans l'essai III ne pénètre plus en dessous du niveau du creuset inférieur (voir fig. 17, chapitre V); il s'arrête un peu au-dessus. Les frottements du creuset et du tube protecteur, dus à un mauvais centrage de la cathode tournante, sont ainsi évités et le tube protecteur de cathode ne se brise plus.

Le rendement de l'électrolyse n'en paraît pas diminué.

Pureté du lanthane métallique. — Comme pour le cérium, j'ai dosé le silicium et le fer (tableau XI); le carbone, après refusion du métal, n'est pas décelable.

TABLEAU XI

Essai N°	Examen spectrographique	SiO ²	Fe
V	absence de calcium, présence de silicium . . .	0,20 o/o	
VI	—	0,10 o/o	
VII	silicium	0,5 o/o	0,015 o/o
IX	silicium	0,3 o/o	0,006 o/o
X	silicium	0,05 o/o	0,01 o/o

On obtient en creuset de fluorine, comme pour le cérium, un métal qui, après refusion dans le vide, contient moins de 1/1 000^e d'impuretés.

Le néodyme métallique (83). — La composition du bain de chlorures est :

Cl ³ Nd	60 o/o
ClK	35 o/o
F ² Ca.	5 o/o

Les résultats sont résumés tableau XII.

Dans les deux premiers essais, l'électrolyse du néodyme n'a pas été prolongée suffisamment longtemps pour que l'on obtienne un dépôt de métal ; le bain fondu est presque noir ; il laisse passer du courant mais il n'y a pas de dégagement de chlore à l'anode. Dans l'essai III le bain est exempt d'oxychlorure, et l'électrolyse a été prolongée plus longtemps. Il paraît se produire dans l'électrolyse deux phases :

1° Le chlore se dégage facilement, et la viscosité du bain augmente.

2° Le chlore ne se dégage plus ; il faut maintenir et même élever la tension pour obtenir le dégagement de chlore, et par conséquent le dépôt de néodyme. Cela est d'autant plus difficile que le bain devient très conducteur par suite de la diffusion du métal ou d'un sous-sel dans le bain. Il faut faire passer vers la fin de l'électrolyse un courant d'intensité plus grande la température s'élève, par effet Joule, bien au-dessus du point de fusion du métal, et active la dissolution des creusets et particulièrement des creusets de fluorine.

On peut éviter en partie ces inconvénients de l'électrolyse des sels de néodyme en effectuant l'électrolyse dès le début sous une tension élevée et avec une intensité de courant plus faible que dans le premier cas. On obtient (essais 6 et 10) un bon dépôt de néodyme avec un rendement en métal notable. La surtension permettrait d'éviter la formation intermédiaire d'un sous-sel de néodyme. La densité cathodique varie de 5 à 10 A. par centimètre carré entre le début et la fin de l'électrolyse. Le seul inconvénient des essais sous tension plus élevée est d'introduire dans le néodyme obtenu de petites quantités de potassium. La variation de la tension d'électrolyse (tableau XIII) paraît, en effet, avoir une grande influence sur le rendement en métal, sa densité, et son action sur l'eau à froid.

Si le potassium est éliminé par fusion dans le vide, la densité remonte au voisinage d'une valeur fixe (densité du

Essai	Poids de NdCl_3 g.	Nature du creuset inférieur et du tube	Traitement du creuset de carbone	Elec	
				T° moyenne	Durée
I	25	quartz	Lavage à HCl	1 050	15 min
II	15	»	»	1 100	10 min
III	12	»	»	1 020 à 1 040	25 min
IV	14	»	»	1 050 à 1 100	1 h.
V	15	»	»	1 020	28 min
VI	4,5	»	»	1 050	14 min
VII	13	F^2Ca	Lavage à FH chauffage dans le vide à 2000°	1 000	5 min
VIII	17,5	»	»	1 050	12 min
IX	11	»	»	1 030 à 1 050	24 min
X	5	quartz	Lavage à HCl	1 100	15 min
XI	14	»	»	1 150	19 min

pères oy.	Volts moy.	Poids de métal	Rt	Observations
10	12 puis 5	0		Electrolyse arrêtée trop tôt, pas de dépôt de métal.
10	14	0		Le bain devient presque entièrement noir.
12	8	0,4	7 o/o	Métal compact et fondu, Courant régulier mais rendement faible.
à 12	9	0,5		Addition de ClK en cours d'électrolyse (35 o/o environ du poids du bain). Le métal obtenu est cassant (alliage Nd-K); attaque l'eau.
11	9	0,6		Courant régulier.
5 à 6	12 à 16	0,9	> 40 o/o	Bonne électrolyse.
0 à 12	10	très petite quantité		Tube central en fluorine fendue.
2 à 18	9,5 à 8	1,2	12 o/o	
12	12	0,8	13 o/o	
5	16	0,9	40 o/o	
2 à 22	11	0,7 0,5	16 o/o	Une partie du métal (0.7 g.) est mal- léable; une autre partie est cassante (0,5); alliage NdK; attaque l'eau.

TABLEAU XIII

Tension d'électrolyse	Rt en métal o/o	Densité	Densité après refusion	Action sur H ² O à froid	Action sur H ² O à froid après refusion
8 volts	7	6,94	6,96	pas d'attaque	pas d'attaque
10 »	12	6,80	6,935	dégagement gazeux	»
16 »	40	6,74	6,89	dégagement gazeux rapide	»

métal obtenu sous basse tension avec un mauvais rendement) ; et le néodyme n'attaque pas l'eau à froid.

Pureté du néodyme métallique. — Les opérations en porcelaine de fluorine n'ont donné que de faibles rendements (8 à 10 o/o) ; à 1050°, température nécessaire pour obtenir un dépôt de métal fondu, la fluorine se gonfle dans le bain de chlorure, et laisse passer le courant ; j'ai retrouvé dans la masse du tube de fluorine protecteur de cathode de petits globules de métal fondu (malléables à froid) provenant d'une électrolyse à travers la fluorine. Néanmoins, l'examen spectrographique des métaux préparés en fluorine n'indique pas sensiblement la présence de calcium. Le métal refondu préparé en creuset de quartz contient 0,6 o/o de silicium ; en porcelaine de fluorine la teneur en silicium s'abaisse de 0,05 et la teneur en fer est voisine de 0,02 o/o.

Le praséodyme métallique. — La praséodyme a été préparée à partir de petites quantités de chlorures, suivant les mêmes caractéristiques d'électrolyse et de composition de bain que le lanthane et le néodyme.

La température d'électrolyse est d'environ 1100° C. Les opérations ont porté sur 1,5 à 2 g. de chlorure rare ; l'élec-

trolyse a lieu sous une tension de 16 à 20 volts. Les rendements en creuset de quartz (creuset inférieur, fig. 17) atteignent 30 o/o en métal ; les opérations en porcelaine de fluorine n'ont donné que de très petites quantités de métal ; le creuset de fluorine est en partie dissous dans le bain à 1100° ; il paraît impossible de l'utiliser pour l'électrolyse de très petites quantités de sel de praséodyme. Le métal préparé en creuset de quartz contient de 0,9 à 0,6 o/o de silicium. Sa densité est de 6,32 ; après refusion dans le vide elle monte à 6,39. Cette densité est néanmoins très inférieure à celle qui a été déterminée par Wierda et Kremers, sur un métal pur 6,60 (*loc. cit.*). Il y aurait peut-être dans le sel de praséodyme initial (qui ne contient pas de néodyme) une notable proportion de lanthane, dont la densité à l'état métallique est de 6,18, ce qui abaisserait la densité du praséodyme obtenu. Quoi qu'il en soit, ces essais montrent qu'il est possible de préparer du praséodyme métallique de la même façon que les autres métaux cériques, mais il sera nécessaire de refaire des électrolyses sur un sel de praséodyme plus pur.

CHAPITRE VIII

AFFINAGE DES MÉTAUX RARES PAR FUSION DANS LE VIDE

La fusion des métaux dans le vide après électrolyse est indispensable ; elle permet d'éliminer le potassium dissous et les chlorures occlus dans la masse du métal, ainsi que les traces de carbure. La densité du métal après fusion dans le vide reste constante.

Les métaux rares (84), ainsi que le thorium, possèdent les propriétés absorbantes bien connues du calcium : ils fixent, même sous basse pression, les traces de gaz (autres que les gaz rares).

Cette grande activité vis-à-vis de gaz usuels (oxygène, azote, vapeur d'eau, gaz carbonés ou azotés, hydrogène) dès que la température dépasse quelques centaines de degrés, oblige à réaliser la fusion des éléments rares sous une pression très faible (quelques baryes). La masse de gaz susceptible de réagir dans le tube de fusion est alors négligeable vis-à-vis de la masse du métal fondu.

La pression de quelques baryes est facile à réaliser à l'aide de pompes à diffusion classiques à mercure (vide limite 1 barye, tension de vapeur du mercure à la température ordinaire). Entre les pompes à diffusion et le creuset de fusion, j'ai cherché à supprimer toute cause de surpression et, dans le cas où cette surpression existe, à en connaître approximativement la valeur, sur le métal fondu.

Les surpressions peuvent être dues :

- 1° à un dégagement gazeux du creuset pendant le chauffage ;
- 2° à la forme et au diamètre des canalisations ;
- 3° à l'effusion thermique.

1° Dégagement gazeux du creuset.

Les surfaces de quartz (85) retiennent à la température ordinaire, comme les surfaces de verre, un grand nombre de molécules gazeuses, même sous vide élevé ; le nombre des couches moléculaires ainsi retenues, qui sont principalement constituées par de la vapeur d'eau, peut varier de 10 à 200 suivant le traitement préliminaire de la surface. 200 couches moléculaires correspondent approximativement à 10 mm³ de gaz sous la pression normale, par centimètre carré de surface chauffée ; sous une pression de 1 barye, le volume de gaz dégagé par centimètre carré devient considérable (7 600 cm³). Un tube de 3 cm. de diamètre intérieur, chauffé sur 15 cm. de longueur (surface intérieure : 150 cm²), dégage donc environ 1 m³ de gaz sous une pression de 1 barye.

L'élimination des couches gazeuses est progressive en fonction de la température, et ne paraît pas encore terminée à 500°.

Les métaux portés à température élevée sous basse pression émettent également des quantités importantes de gaz, surtout s'ils ont été obtenus par dépôt électrolytique (hydrogène).

La presque totalité des gaz fixés, soit sur le quartz, soit sur les surfaces métalliques placées dans le tube, peut être éliminée par un premier chauffage sous vide aussi élevé que possible, à une température un peu supérieure à celle que l'on utilisera par la suite pour la fusion des métaux rares. Après le chauffage du tube, de l'air séché sur l'anhydride

phosphorique est admis dans l'appareil. L'azote et l'oxygène sont beaucoup moins adsorbés que la vapeur d'eau par les surfaces métalliques et le quartz.

2° La forme et le diamètre des canalisations.

Aux faibles pressions, le libre parcours moyen des molécules devient notable par rapport au diamètre des canalisations (le chemin moyen pour l'air sous une pression de 1 barye est de 9 cm. 3).

L'écoulement gazeux se fait alors principalement par réflexion des molécules sur les parois des canalisations ; il convient donc que celles-ci ne comportent pas de coudes brusques ni d'ajutages compliqués, qui présentent des surfaces normales à la propagation moléculaire.

Knudsen (86) a établi que si le diamètre d'une canalisation est inférieur à 0,4 du chemin moyen des molécules, la loi de l'écoulement moléculaire, où le débit est fonction de la troisième puissance du diamètre de la canalisation, est applicable à 0,5 o/o près. Pour l'air, sous la pression de 1 barye, la loi s'applique donc pour les canalisations de diamètre inférieur à $9,376 \cdot 0,4 = 3$ cm. 75. On voit que le diamètre des canalisations a une importance capitale pour l'élimination rapide, sous basse pression, des gaz dégagés à température élevée.

3° L'effusion thermique.

Lorsqu'une partie de la canalisation de vide est portée à température élevée, Maxwell (87), puis Knudsen (88) ont montré que, quel que soit le débit gazeux, une différence de pression constante pour chaque température se produisait entre la partie chaude et la partie froide de l'appareil. Ce phénomène, appelé effusion thermique, est très sensible si

le chemin moyen des molécules atteint ou dépasse le diamètre des canalisations où se produit la variation de température.

Dans le tableau suivant, j'ai calculé approximativement, d'après une des formules de Knudsen ⁽¹⁾, les pressions de la partie froide de la canalisation, p_2 pour plusieurs pressions p_1 de la partie chaude et pour différents diamètres du tube où se produit la variation de température. La température de la canalisation est de 17° C. (290° K.) et la température de la partie chauffée à 1260° C. (1533° K.); λ est le chemin moyen des molécules pour l'air aux pressions considérées p_1 dans la partie chauffée.

Quand le diamètre du tube est égal ou supérieur au chemin moyen des molécules, les différences de pression entre les parties chaudes et froides sont inférieures aux chiffres indiqués.

(1) La formule suivante se vérifie bien pour les basses et moyennes pressions, soit :

p_1 la pression dans la partie chauffée,

p_2 la pression mesurée dans la jauge,

T_2 la température en degrés K. de la jauge,

T_1 la température de la partie chauffée,

R le rayon de la canalisation,

λ le chemin moyen des molécules de la partie chauffée,

on a :

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \right)^{1 + \frac{1}{1 + \frac{2R}{\lambda}}}.$$

Pour les basses pressions ou les diamètres de canalisation très faibles :

$$\frac{1}{1 + \frac{2R}{\lambda}} \rightarrow 1$$

la formule devient :

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}.$$

La surpression due à l'effusion thermique est alors maximum.

Il s'établit dans le tube un double courant (fig. 19) ; près des parois, les molécules vont vers la partie chaude, et au centre du tube vers la partie froide.

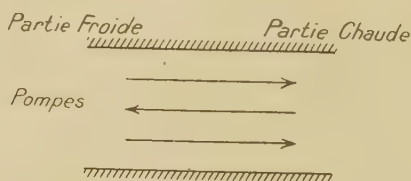


Fig. 19.

TABLEAU XIV

Pression p_1	λ cm.	Diamètre du tube où se produit la variation de température (en centimètres)					
		2	1	0,5	0,2	0,1	0,001
		Valeurs de p_2					
10 000 B	0,00094	$= p_1$	$= p_1$	$= p_1$	$= p_1$	$= p_1$	6670
1 000 B	0,0094	$= p_1$	$= p_1$	985	960	930	470
100 B	0,094	96	93	87	76	66	44
10 B	0,938	7,6	6,6	5,8	5	4,7	4,35
5 B	1,87	3,3	2,9	2,6	2,35	2,25	2,17
1 B	9,38	0,5	0,47	0,45	0,44	0,43	0,43

En résumé :

1° Un chauffage préliminaire de l'appareil permet d'éliminer la majeure partie des gaz adsorbés (vapeur d'eau).

2° Si les canalisations sont de diamètre suffisant (> 1 cm.) et si elles ne présentent pas de formes compliquées ou de robinets de plus faible section, l'évacuation des gaz dégagés pendant la fusion des métaux rares peut se faire sous très basse pression.

3° La surpression due à l'effusion thermique peut être en grande partie évitée avec un tube de fusion de diamètre suffisant (plusieurs centimètres pour une pression de quelques baryes), l'évacuation des gaz ayant lieu par la partie centrale du tube.

J'ai réalisé en tenant compte des indications précédentes deux types de fours :

1° Un four à tube de quartz pour les températures inférieures à 1300° .

2° Un four à rayons cathodiques pour les températures plus élevées.

1° Four à tube de quartz (fig. 20).

Un tube de quartz (2) épais (1) de 3 cm. de diamètre extérieur est chauffé extérieurement par un enroulement de

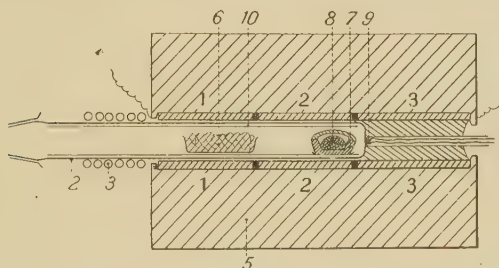


Fig. 20.

nichrome de forte section (3 mm.) qui permet d'atteindre sans difficulté 1300° .

Le quartz ne possède pas de tension de dissociation sensible à cette température (89). Le tube de quartz, rodé à son extrémité sur une canalisation de vide, est refroidi au niveau du rodage par un serpentín de cuivre (3) parcouru par un courant d'eau. La canalisation de vide, de 12 mm. de diamè-

(1) Un tube épais (4 mm.) en silice vitrifiée ne présente pas de porosité sensible au-dessous de 1000° .

tre, comporte un tube absorbeur à anhydride phosphorique et un piège à air liquide entre les pompes à diffusion et le four. Le métal (8) est contenu dans une nacelle de fluorine, de magnésie ou de molybdène (7) recouverte d'une plaque de même matière ⁽¹⁾. Si la nacelle est en fluorine, il est nécessaire de l'isoler du tube de quartz par une feuille de molybdène, pour éviter la formation de fluosilicates fusibles, qui percent le tube de quartz. La nacelle n'est pas placée directement dans le tube de quartz où l'on fait le vide, mais dans un tube intermédiaire sur lequel se déposent les chlorures et le métal alcalin éliminés du métal rare.

Pour arrêter toute diffusion ⁽²⁾ de gaz vers le métal fondu, une nacelle (6) contenant un métal mixte de terre rare (misch-métal) en copeaux est chauffée au préalable dans la partie avant du four vers 600°.

La température est contrôlée en (9) par un couple thermo-électrique platine/platine rhodié, buté sur le fond du tube de quartz. Le four est porté graduellement à 100° au-dessus du point de fusion approximatif du métal, et refroidi rapidement par démontage des pièces calorifuges (5). La durée totale du chauffage est d'environ 1 h. 1/2.

Cet appareil sans modification appréciable, exception faite de la forme et de la matière du creuset utilisé, a servi également comme nous le verrons à la distillation sous haut vide du cadmium dans les alliages gadolinium-cadmium.

2° Four à rayons cathodiques.

Les rayons cathodiques produits dans un gaz raréfié par un courant électrique de haute tension échauffent très forte-

(1) J'ai obtenu facilement des creusets en magnésie assez compacts par moulage de magnésie (cuite à 1800° et broyée) avec 10 à 12 o/o de magnésie crue (magnésie calcinée ordinaire). Les creusets cuits ensuite à 1000° sont poreux mais conviennent bien à la refusion d'un métal.

(2) Diffusion due en partie à l'effusion thermique.

ment les corps (anticathodes) placés sur leur trajectoire ; cette action thermique intense a déjà été utilisée par différents expérimentateurs pour obtenir sous très basse pression une température élevée.

Crookes (90), le premier, a montré que l'on pouvait ainsi fondre facilement le platine. Parsons et Campbell (91) ont réalisé un four alimenté par du courant alternatif de 5 000 à 12 000 volts avec lequel ils ont pu obtenir la désagrégation

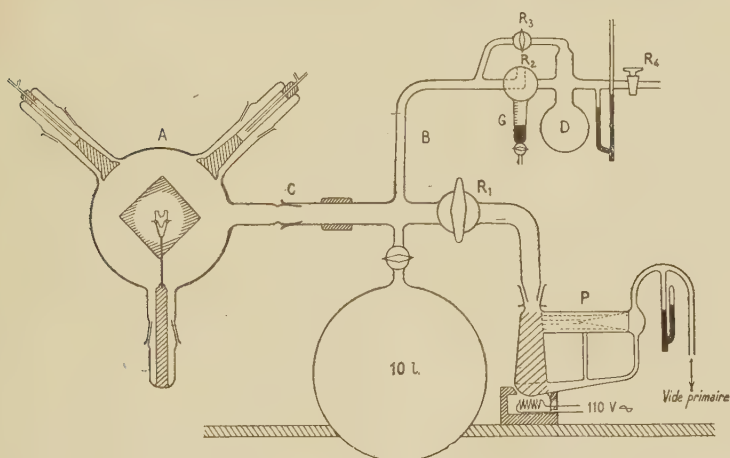


Fig. 1

Fig. 21.

du diamant. Tiede (92) (93) a utilisé un four en quartz rodé pour la détermination de différents points de fusion d'oxydes réfractaires (notamment chaux, alumine, zircone, thorine, oxyde de cérium) ; il a obtenu également avec le même appareil la décomposition du carbure de calcium.

L'appareil que j'ai réalisé (94) est alimenté par un transformateur 110-20 000 volts et utilise jusqu'à 100 milliampères sur la haute tension.

Il comprend (fig. 21) le four (A) branché en (C) sur l'installation de vide (B).

Le four (A) (détail fig. 22) est constitué par une ampoule en quartz transparent de 3 litres de capacité ; cette ampoule supporte ajustés par rodage sur différentes tubulures :

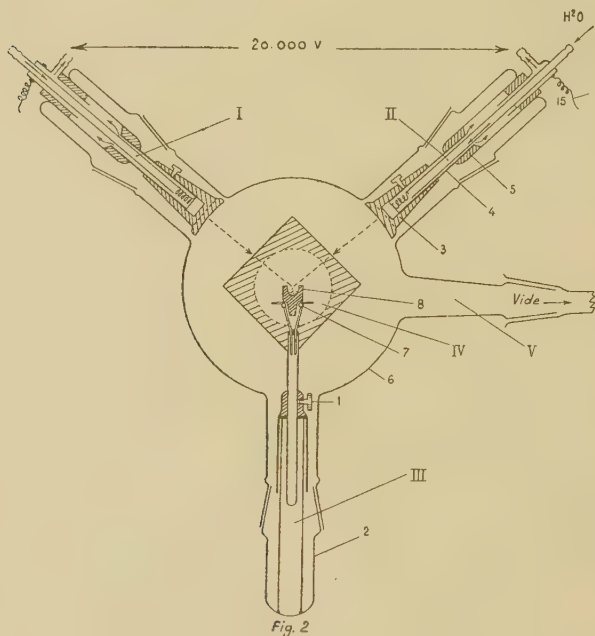


Fig. 22.

- 1° Les cathodes (I et II) ;
- 2° Le support d'anticathode (III) ;
- 3° La glace de visée en quartz permettant l'observation directe de l'anticathode IV ;
- 4° La canalisation de vide.

Un courant d'eau isolé électriquement par passage dans des tubulures de verre de grande longueur (6 m. entre pôles) traverse la partie supérieure des électrodes et limite leur échauffement.

L'emploi de l'aluminium pour les électrodes permet

d'avoir une pulvérisation cathodique très faible dans les gaz usuels.

Le bloc de tungstène en forme de creuset (8) (fig. 22) qui constitue l'anticathode et dont la position en hauteur peut être réglée est placé au point d'intersection des axes des électrodes.

Le centrage des rayons cathodiques sur l'anticathode peut être obtenu :

1° Par rotation des électrodes sur leurs rodages (1) ;

2° Par raccourcissement ou allongement des électrodes (tube de cuivre) (4) rentrant dans l'électrode en aluminium (3) ; la distance des cathodes à l'anticathode est à peu près égale au rayon de la portion de sphère qui constitue leur extrémité.

Un disque du tungstène (7), placé sous l'anticathode, empêche les rayons mal centrés de frapper les parois de l'ampoule de quartz.

La glace de visée rodée à plat sur un tube de quartz prolongeant l'ampoule, est placée à une distance suffisante de l'anticathode pour être préservée des dépôts opaques qui se produisent sur le four pendant le chauffage (sublimation des métaux sous une faible épaisseur).

Un vide de l'ordre de 5 baries ($1/200^e$ de millimètre de mercure) étant maintenu dans l'ampoule (A, fig. 21) (2) par les pompes à vide (B, fig. 21) le courant est envoyé progressivement dans les électrodes à l'aide d'un rhéostat branché sur le primaire du transformateur ; on peut ainsi régler d'une façon précise la puissance utilisée dans le four, et par conséquent la température produite.

(1) La direction du rayon est toujours légèrement décentrée par rapport à l'axe des électrodes.

(2) Il est à remarquer que dans le four cathodique la surpression due à l'effusion thermique est complètement négligeable : la section du four où se produit la variation de température étant très grande.

La courbe (fig. 23) donne les températures obtenues sur l'anticathode (masse de tungstène de 25 g.) en fonction de l'énergie absorbée (mesurée au primaire du transformateur) ; on dépasse facilement, en utilisant une anticathode de masse plus faible, le point de fusion du tungstène (3400° environ).

La montée de température au maximum indiqué peut être obtenue en 15 ou 20 secondes (quand le vide cathodique est réalisé).

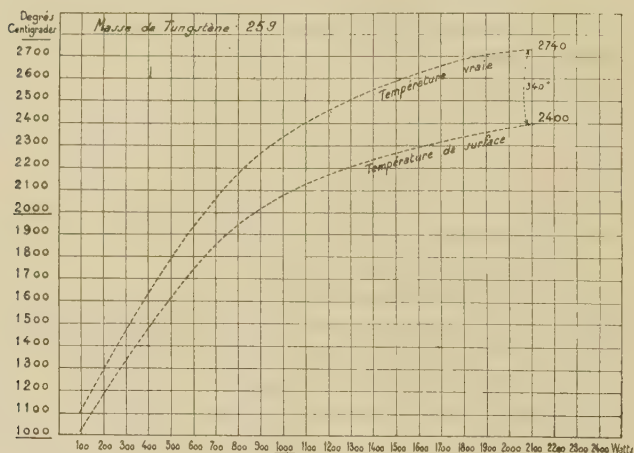


Fig. 23.

Mesure de la température vraie de l'anticathode. — La glace de visée restant parfaitement transparente pendant les opérations, il est facile de mesurer la température de surface de l'anticathode. J'ai utilisé dans ce but un pyromètre optique à disparition de filament, fonctionnant en lumière monochromatique rouge. En tenant compte du pouvoir émissif du tungstène, et de l'absorption des glaces interposées (lame de quartz, lame de cristal arrêtant les rayons X) j'ai déterminé (voir ch. III mesure optique des températures) la température vraie du creuset T en fonction de sa température apparente S mesurée au pyromètre (fig. 23).

Dispositif de vide et réglage de four. — La canalisation de vide du four est rodée en (C) (fig. 21) sur un tube de verre de grand diamètre (30 mm.) pour atténuer les pertes de charges sur la pompe à vapeur de mercure (placé à environ 1 m. du four et chauffé électriquement). Le débit de la canalisation qui, à l'orifice du four, est de l'ordre de 1 litre/seconde sous le vide cathodique, permet une évacuation très rapide des gaz dégagés dans l'appareil.

La tension de vapeur du mercure (1 barye à la température ordinaire) étant très au-dessous de la pression normale de fonctionnement (5 baryes) du four, il n'est pas nécessaire de l'arrêter sur la canalisation de haut vide. D'autre part, quand le vide est obtenu, le robinet R_4 , de grande section, permet de séparer le four de la pompe à vapeur de mercure. Pour obtenir une plus grande stabilité de fonctionnement, une capacité de 10 litres peut être mise en communication avec le four.

Dans certains cas (dégagement de vapeurs métalliques), le tube durcit ⁽¹⁾ fortement pendant le chauffage, et la tension aux électrodes est insuffisante pour faire passer le courant; il est alors indispensable d'introduire une nouvelle quantité de gaz (gaz inerte, azote, hydrogène, argon) pour conserver la même intensité de courant.

Un dispositif de rentrée de gaz (fig. 21) est relié latéralement à la canalisation du four.

Le vide étant fait dans l'ampoule D par ouverture du robinet R_3 , le gaz choisi est introduit par le robinet R_4 sous une faible pression (10 à 20 mm. de mercure). Le boisseau coudé du robinet R_2 étant mis successivement en communication avec l'ampoule D et la canalisation du four, on introduit à chaque manipulation une très faible quantité de gaz.

Le gaz en D étant à 20 mm. de pression et le volume du

(1) L'émission de gaz des parois du four est fortement diminuée quand il se dépose sur celles-ci une couche mince de métal (95).

boisseau égal à 0 cm³ 5, la variation de pression dans le four et la capacité de 10 litres (volume total : 15 litres) sera de 2/3 de barye environ. La rotation du robinet R₂ vers le bas en passant par le tube G, de volume réglable par introduction de mercure, permet d'introduire des quantités plus importantes de gaz.

Ce four possède une grande stabilité de fonctionnement, due d'une part à l'évacuation très rapide des gaz dégagés et d'autre part à la régularité du vide que l'on peut maintenir dans l'ampoule. Il permet d'obtenir et de mesurer d'une façon précise des températures très élevées (3 400° centigrades) dans un milieu chimiquement inactif.

Mesure directe des basses pressions. — La pression dans le four cathodique est indiquée directement par l'aspect de l'effluve. Dans les fours à chauffage extérieur on est obligé d'utiliser la jauge de MacLeod, qui nécessite pour la mesure du vide une manipulation préalable. La jauge de MacLeod ne donne d'autre part des indications exactes que pour les gaz parfaitement exempts de vapeurs liquéfiables à la température de mesure. La présence de vapeurs entraîne de grossières erreurs.

L'appareil suivant permet le contrôle direct des basses tensions de vapeurs ou des basses pressions de 1 mm. à 1/500° de millimètre de mercure.

Soit une cloche de verre mince et d'épaisseur constante, renversée sur du mercure et complètement remplie.

Si on réalise sur la surface (mercure et cloche de verre) le vide absolu, la cloche se soulèvera sur le mercure et sa position sera telle que son poids Pd sera équilibré par la poussée du mercure sur ses parois immergées.

Si D est le diamètre extérieur de la cloche, D' le diamètre intérieur, d la densité du mercure, la profondeur d'immersion h de la cloche dans le mercure sera :

$$h = \frac{4Pd}{\pi d(D^2 - D'^2)} \quad (1)$$

Réalisons maintenant une rentrée d'air très faible dans l'appareil; la cloche s'enfoncera d'une profondeur h' telle que le nouveau poids de mercure déplacé équilibre la pression totale P du gaz sur la surface de la cloche.

Si p_1 est la pression du gaz en grammes par centimètre carré on a :

$$P = \frac{\pi D^2 p_1}{4} \quad (2)$$

l'appareil étant en équilibre on peut écrire :

$$D^2 p_1 = h' d (D^2 - D'^2)$$

et

$$h' = \frac{p_1 D^2}{d (D^2 - D'^2)} \quad (3)$$

Si numériquement nous prenons :

$$D = 7 \text{ cm.}$$

$$D' = 6 \text{ cm. 8.}$$

$Pd = 28 \text{ g.}$ (poids normal de la cloche).

En appliquant la formule 1 on trouve $h = 0 \text{ cm. 94.}$

En effectuant une rentrée d'air de $1/10^e$ de millimètre de mercure (0 g. 136 par centimètre carré) le poids P qui s'exerce sur la surface de la cloche est de 5 g. 24 et la hauteur $h' = 1 \text{ mm. 75.}$

Précisions (cloche de 1 mm. d'épaisseur, 7 cm. de diamètre). — L'observation des déplacements de la cloche à l'œil nu permet si l'on apprécie le $1/3$ de millimètre de contrôler une variation de pression de $1/60^e$ de millimètre; l'emploi d'un viseur à micromètre met en évidence une variation de pression de $1/500^e$ de millimètre.

Une augmentation du diamètre, ou une diminution de l'épaisseur des parois de la cloche, permet d'obtenir des déplacements plus importants pour une même variation de pression (1).

(1) Etant donné les faibles pressions pour lesquelles cet appareil est utilisé, le poids de l'air déplacé par la partie émergente de la cloche est négligeable.

La figure 24 représente une réalisation schématique de ce manomètre.

Le récipient extérieur est évidé en A pour diminuer le poids de mercure utilisé.

La cloche est maintenue à une distance convenable des parois par les ergots E, E', etc. ; ses déplacements sont transmis par la pointe centrale à la tige T graduée que l'on

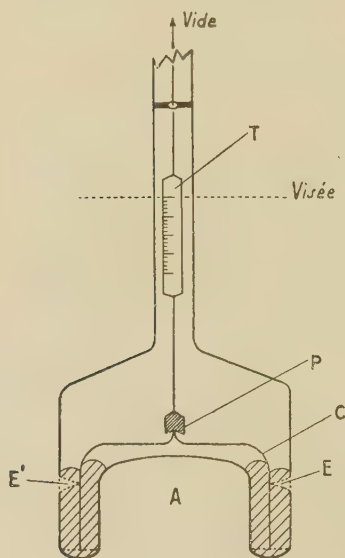


Fig. 24.

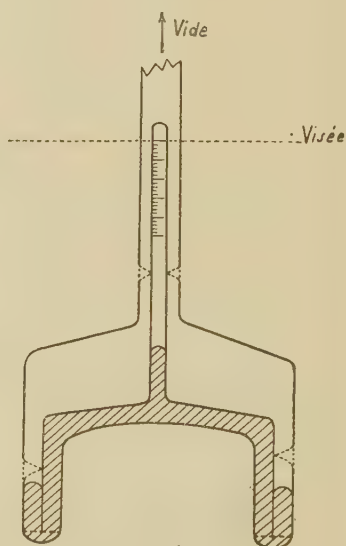


Fig. 25.

observe soit directement, soit à l'aide d'un viseur à micro-mètre.

Dans le manomètre décrit (fig. 25) la cloche est surmontée d'un tube central qui donne aussi les indications d'un manomètre ordinaire.

Les forces relativement considérables mises en jeu dans le déplacement de la cloche C permettent de l'utiliser pour la commande électrique d'appareils fonctionnant à partir d'une

pression maximum ou minimum donnée, ou pour la régulation automatique du vide dans une canalisation.

La figure 26 représente une réalisation de contacteur automatique commandé par la cloche C.

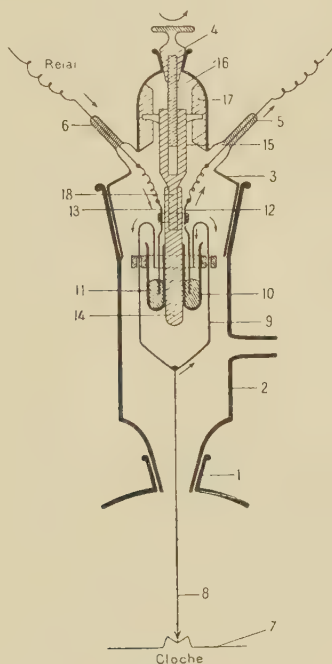


Fig. 26.

La tige 8 appuyée sur la cloche 7 commande un étrier 9 qui, en dessous d'un vide déterminé, établit le contact entre les cuves à mercure 10 et 11 ; ces cuves reçoivent des arrivées de courant 12 et 13 prolongées entre 5 et 6 par des soudures sur la paroi de verre. La hauteur des cuves à mercure est réglée par la rotation du rodage 4 qui agit par l'intermédiaire d'une tige filetée 16 sur le support 15 des cuves à mercure et des arrivées de courant.

CHAPITRE IX

QUELQUES PROPRIÉTÉS DES MÉTAUX CÉRIQUES

Les métaux du groupe du cérium possèdent des propriétés chimiques voisines. Les combinaisons que donne le cérium, indépendamment de sa tétravalence, se produisent avec tous les métaux de son groupe. Par contre, les propriétés physiques varient notablement du cérium au samarium.

CARACTÈRES DES MÉTAUX CÉRIQUES

Certaines de ces propriétés sont assez divergentes, probablement en raison des différents états de pureté des matières premières.

Les métaux : lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, sont gris de fer ; le néodyme est néanmoins plus clair que le lanthane. L'oxydation du néodyme à l'air, à la température ordinaire, est beaucoup moins rapide que celle du lanthane et du cérium.

Les 4 premiers métaux de la série : lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, qui ont été préparés à l'état pur, sont malléables.

Les propriétés pyrophoriques paraissent particulières au cérium et sont accentuées dans celui-ci par alliage avec le fer, le nickel ou le magnésium (96). Toutefois, le lanthane, bien que non pyrophorique, donne avec le fer des alliages compacts (30 o/o de lanthane), possédant ces propriétés (97).

Dureté. — Pour le cérium, le lanthane et le néodyme pré-

parés dans ce travail, les duretés ont été déterminées par la méthode de Brinnel (bille de 5 mm. : 250 ou 500 kg.).

TABLEAU XV

Auteurs	La	Ce	Pr	Nd	Sa
Kremers F. Trombe	37 36	21 41	25	70 (1) 60	Dureté voisine de celle de l'acier.
(1) Métal contenant 3 o/o de fer.					

Points de fusion. — Les points de fusion que j'ai déterminés sur le cérium et le lanthane ont été mesurés de la façon suivante :

Le métal, placé dans le circuit d'un couple thermoélectrique, est chauffé dans le vide jusqu'à sa fusion ; le circuit thermoélectrique est alors coupé. La température est indiquée par un deuxième couple, placé très près du métal rare.

J'ai obtenu par cette méthode pour le cérium et le lanthane des points de fusion plus élevés que ceux que mentionnent les autres auteurs.

TABLEAU XVI

Auteurs	Ce	La	Pr	Nd	Sa
Muthmann	623	810	940	840	1 400 ?
Hirsch	635				
Hanaman (98) . . .	720				
Kremers		826			
Billy et Trombe . .	815	885			

Densités. — La mesure précise des densités des métaux rares, en raison de leur caractère très électropositif, ne peut

être faite dans l'eau. Kremers (*loc. cit.*) fait ses mesures de densité dans l'alcool. J'ai préféré utiliser le tétrachlorure de carbone, malgré son coefficient de dilatation élevé. Il présente, en effet, l'avantage d'être un liquide très dégraissant et mouillant pour les métaux ; ceux-ci ne retiennent pas de bulles d'air, même si leur surface est rugueuse.

D'autre part, la grande densité du tétrachlorure de carbone

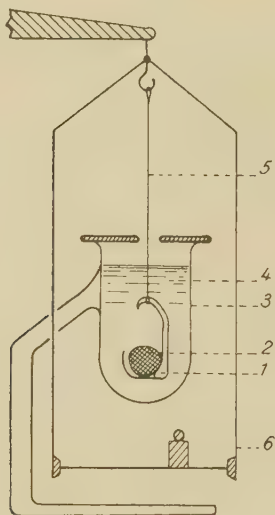


Fig. 27.

(1,6 environ à 15°) permet d'augmenter la précision des mesures.

J'ai utilisé, pour la mesure des densités, le dispositif suivant (fig. 27) : il permet d'éliminer les erreurs dues aux tensions capillaires et à la poussée qui s'exerce sur le fil de suspension dans la méthode hydrostatique.

La densité du tétrachlorure de carbone est déterminée préalablement à l'aide d'un bloc de verre de densité connue (mesurée dans l'eau).

Le métal (2) est pesé à l'air sur le plateau (6), puis introduit dans la nacelle (1) qui plonge entièrement dans le tétrachlorure de carbone (4); le fil de suspension (5) et la nacelle (1) subissent toujours sensiblement la même poussée.

La mesure des densités renseigne plus utilement que les autres propriétés physiques sur l'état de pureté du cérium, du lanthane et du néodyme.

L. Quill (99) a calculé les densités théoriques de ces trois métaux à partir des distances réticulaires des cristaux déterminées aux rayons X.

Comme le montre le tableau, les densités calculées sont très voisines des densités déterminées directement par différents auteurs.

En résumé, d'après la concordance des densités et malgré les différences importantes des points de fusion mentionnés (différence due peut-être au fractionnement plus ou moins poussé des sels), les métaux préparés certainement à l'état pur sont le cérium, le lanthane et le néodyme, très probablement aussi le praséodyme, obtenu par Wierda et Kremers (106).

Les propriétés physiques du samarium paraissent encore très approximativement fixées.

TABLEAU XVII

Auteurs	Ce	La	Pr	Nd	Sa
L. Quill (densité calculée)	6,799	6,194		6,991	
Muthmann (100)	7,05	6,154	6,47	6,96	
Hirsch (101)	6,92				
Kremers (102)	6,77	6,16	6,60	7,05	7,7 à 7,8
Sievert et Gotta (103)	6,73				
Billy et Trombe (104)	6,75	6,139			
Trombe (105)	6,789	6,180		6,96	
	refondu	refondu		refondu	

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

LES MÉTAUX YTTRIQUES. MÉTHODES DE PRÉPARATION

Dans la série des éléments rares, seuls les métaux cériques ont été isolés à l'état libre ; l'yttrium a été également obtenu, à l'état assez pur (107). Les 9 éléments du groupe yttrique : europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium et lutécium, sont inconnus à l'état métallique. Un métal global très impur, comprenant tous les éléments du groupe que je viens d'énumérer, a été préparé par Meyer en 1899 (108). Hicks (109) a obtenu par électrolyse d'un chlorure mixte d'yttrium et de tous les métaux yttriques une poudre métallique qu'il a agglomérée en creuset de magnésie. Plus récemment, Schumaker et Harris (110) ont pu déplacer par l'aluminium fondu les sels d'erbium et de gadolinium, ces métaux entrant en solution dans l'aluminium. La distillation de l'aluminium en excès à très haute température n'a pu être effectuée ; ces métaux rares donnent avec l'aluminium des azéotropes contenant respectivement 10 o/o d'erbium et 60 o/o de gadolinium. Aucun autre essai d'isolement des métaux yttriques ne paraît avoir été tenté. Ceux-ci, comme nous l'avons vu, ont cependant un caractère électropositif plus faible que les métaux cériques (voir introduction). S'il était possible de les isoler à la même température que la plupart de ces derniers, le matériel réfractaire que j'ai déjà décrit serait probablement utilisable. Malheu-

reusement, les essais infructueux de préparation des éléments du groupe de l'yttrium ont montré que leur température de fusion était très élevée, probablement de l'ordre de celle du samarium (n° atomique, 62), dernier élément du groupe cérique, qui fond entre 1350° et 1400° .

La préparation du samarium a pu être réalisée (chapitre premier) en matériel de carbone, à partir de quantités de sel initial suffisamment grandes pour compenser les pertes considérables dues à la volatilité du chlorure de samarium ⁽¹⁾ à la température de fusion du métal ; celui-ci est d'ailleurs obtenu par cette méthode notablement souillé de carbure. Il était impossible d'envisager par le même procédé la préparation des métaux yttriques, abondants dans le minerai initial, mais qui sont préparés jusqu'à présent au laboratoire en petites quantités à l'état de sels purs.

Les essais doivent porter sur un faible poids de sel rare, les conditions d'opération étant telles que la totalité de la matière première soumise à l'électrolyse puisse être récupérée ensuite. Le dépôt électrolytique direct des éléments yttriques à l'état fondu ne peut donc pas être envisagé.

Deux méthodes ⁽²⁾ paraissent applicables :

1° Dépôt du métal à l'état solide dans un bain de sel fondu entre 500° et 1000° . La poudre métallique disséminée dans le bain peut être débarrassée de son chlorure par lavage à l'eau. On obtient une poudre partiellement oxydée, difficile à agglomérer par chauffage à température élevée. Cette méthode, pour des corps aussi altérables par l'eau que le sont les métaux rares à l'état divisé, ne paraît pas pouvoir s'appliquer à l'isolement d'un métal pur.

⁽¹⁾ On sait que le chlorure de samarium (point de fusion 686°) est plus volatil que le chlorure de lanthane.

⁽²⁾ La méthode de van Arkel (dissociation des halogénures sur fil de tungstène chauffé) serait peut-être aussi, comme je l'ai indiqué chapitre premier, applicable à la préparation des métaux yttriques. La mise au point de ce procédé m'a paru plus aléatoire que celle d'une séparation électrolytique.

TABLEAU I

Chlorures	Li	Na	K	Rb	Cs
Li. . . .		27 o/o — 552°	40,5 o/o — 358°	41,7 o/o — 312°	59,3 o/o — 323°
Na . . .	73 o/o — 552°		50 o/o — 664°	55 o/o — 541°	65,5 o/o — 451°
K	59,5 o/o — 358°	50 o/o — 664°		pas d'eutectique	66 o/o — 616°
Rb	58,3 o/o — 312°	45 o/o — 541°	pas d'eutectique		88,5 o/o — 636°
Cs. . . .	40,7 o/o — 323°	34,5 o/o — 451°	34 o/o — 616°	11,5 o/o — 636°	

Nota. — Les chiffres du tableau représentent :
 1° le o/o moléculaire du chlorure alcalin (colonne horizontale);
 2° le point de fusion de l'eutectique.

2° Préparation d'un alliage du métal rare avec un métal à bas point d'ébullition, celui-ci étant ensuite complètement éliminé du métal rare par distillation sous vide.

Les essais d'Audrieth (*loc. cit.*) (chapitre premier) qui ont conduit à la préparation, par amalgamation et distillation de l'amalgame, de plusieurs métaux cériques purs, permettront peut être d'aboutir à l'isolement des métaux yttriques.

Je n'ai fait aucun essai de préparation par la méthode d'Audrieth ; en effet, le cérium, le lanthane et le néodyme, dont les points de fusion sont relativement bas ($< 1\ 000^{\circ}$) donnent à la température ordinaire, par électrolyse des solutions alcooliques de leurs chlorures, des amalgames très dilués (1 à 3 o/o de métal rare). La concentration maximum dans le mercure d'un métal yttrique, probablement beaucoup plus réfractaire que les métaux cériques, serait donc *à priori* encore inférieure.

J'ai cherché d'abord à modifier la méthode d'amalgamation :

1° En opérant à plus haute température (la concentration de l'amalgame en métal rare pourrait être plus élevée).

2° En utilisant au contact du mercure un mélange eutectique très fusible de chlorure alcalin et de chlorure rare.

La décomposition partielle de l'amalgame au cours de l'électrolyse, qui se produit avec les solutions alcooliques et surtout avec les solutions aqueuses, serait ainsi évitée.

Le tableau I donne les points de fusion des eutectiques binaires des chlorures alcalins.

Les eutectiques binaires de lithium, et de potassium, de rubidium et de césium, fondent en dessous du point d'ébullition de mercure. Celui-ci peut donc être utilisé à l'état liquide comme cathode, au contact d'un eutectique alcalin fondu.

J'ai fait un essai avec un mélange contenant :

60 o/o de ClK

40 o/o de ClLi

additionnés de 5 o/o de chlorure de cérium ; ce mélange

fond à 360° environ. On obtient un amalgame contenant 2 à 3 o/o de cérium et du lithium, mais la diffusion du mercure dans le bain qui se solidifie partiellement gêne considérablement l'électrolyse. Il faudrait opérer à plus basse température, avec un eutectique lithium-rubidium (point de fusion : 312°) L'intervalle de température notable entre la fusion du bain et l'ébullition du mercure permettrait alors de faire une électrolyse stable. J'ai préféré pour éviter l'emploi du rubidium utiliser comme cathode un autre métal fondu, à bas point d'ébullition, susceptible de dissoudre comme le mercure les métaux rares.

Choix du métal cathode. — Le métal destiné à dissoudre le métal rare déposé par électrolyse devait avoir les qualités suivantes :

1° Posséder une température de fusion bien inférieure à la température d'électrolyse, le point de fusion de l'alliage augmentant rapidement avec la teneur en métal rare pendant l'opération.

2° Posséder un point d'ébullition peu élevé pour éviter les azéotropes possibles avec le métal rare au cours de la distillation dans le vide qui doit permettre la séparation des deux métaux.

3° La température d'ébullition doit être cependant notablement supérieure à la température de fusion du mélange de sels à électrolyse. Si le métal servant de cathode est trop près de son point d'ébullition, il se produit dans le bain de sel fondu un brouillard métallique intense, qui gêne la marche de l'électrolyse ; c'est ce que j'ai constaté pour les électrolyses de sels fondus avec cathode de mercure.

4° Le métal fondu doit avoir une densité suffisante, telle que sa séparation d'avec le bain soit bonne.

Les métaux légers à bas point de sublimation, comme le magnésium (P. S. : 450°), dont la séparation des métaux rares par distillation paraissait *a priori* facile, ne remplissent pas cette condition ; la densité du magnésium est inférieure à

celle du bain fondu ; la densité du métal rare, au contraire, est probablement beaucoup plus élevée ; à une certaine teneur en métal rare l'alliage aurait eu la même densité que le bain, condition très défectueuse pour obtenir un alliage à l'état compact.

Les métaux qui correspondent le mieux aux nécessités expérimentales indiquées sont le cadmium et le zinc. J'ai choisi pour les premiers essais le cadmium, plus dense à l'état fondu que le zinc, et de points de fusion et d'ébullition moins élevés (Cd, P. F. : 320° ; P. E. : 775°) (Zn, P. F. : 419° ; P. E. : 920°).

J'ai fait d'abord un essai préliminaire de préparation d'alliage cadmium-lanthane. Si le lanthane était insoluble dans le cadmium, la méthode avait peu de chance de s'appliquer à la préparation du samarium et des métaux yttriques.

L'opération a porté sur un mélange fusible de chlorure de lithium et de chlorure de lanthane à 30 o/o de ce dernier.

Le dispositif électrolytique était constitué par un creuset de quartz, contenant dans le fond une couche de cadmium et au-dessus le bain de sels fondus. Le courant est amené dans la cathode de cadmium par une tige de molybdène, isolée dans sa partie supérieure par un tube de quartz ; l'anode est en carbone.

J'ai obtenu facilement ainsi un alliage à 20 o/o de lanthane. Le lanthane est complètement débarrassé du cadmium par fusion dans le vide à 1190° ⁽¹⁾.

Ce procédé pourrait être étudié plus complètement par la suite pour la préparation à l'état pur des métaux du groupe du cérium. J'avais en vue son application à l'isolement des métaux yttriques. J'ai effectué d'abord dans ce but des essais sur la préparation du samarium. Ce dernier métal en effet a un point de fusion élevé, comparable à celui des métaux

(1) Je signale à ce sujet qu'un essai de distillation de lanthane métallique au four cathodique me permet de situer son point d'ébullition dans le vide cathodique entre 1500° et 1700° .

yttriques et sa préparation constituait une mise au point précieuse pour l'isolement du gadolinium.

PRÉPARATION DES ALLIAGES SAMARIUM-CADMIUM

Le dispositif électrolytique. — La préparation des métaux du groupe du cérium m'avait permis de mettre au point un dispositif électrolytique donnant un rendement élevé en métal, même à partir de petites quantités de matière première (1^{re} partie, Chap. V, fig. 17).

J'ai pu utiliser ce dispositif sans diminuer aucun de ses avantages pour la préparation des alliages cadmium-samarium (fig. 28).

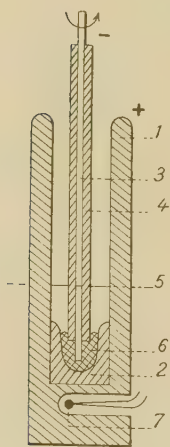


Fig. 28.

Le creuset inférieur 2 est rempli aux deux tiers de cadmium fondu 6 ; le bain monte comme précédemment jusqu'au niveau 5 au contact du creuset anode 1 en carbone. Le courant est amené dans le cadmium par la tige de molybdène tournante 3 qui n'est pas soluble dans le cadmium fondu entre 320° et 775°.

Il est indispensable que le tube protecteur de la tige de molybdène plonge dans le cadmium ; la surface cathodique doit être entièrement constituée par le bain de cadmium fondu.

La température d'électrolyse, qui est obtenue par un chauffage électrique extérieur à l'appareillage électrolytique, est mesurée comme précédemment en 7.

J'ai pu utiliser également le matériel réfractaire qui avait permis la préparation des métaux cériques purs (creuset inférieur 2 et manchon 4 en fluorine). La porcelaine de fluorine entre les points de fusion et d'ébullition du cad-

mium résiste très bien à l'action du bain fondu et de l'alliage. Comme précédemment, le creuset de carbone est débarrassé de ses impuretés solubles ou fusibles et chauffé ensuite à température élevée (diminution de sa porosité).

Pureté du cadmium. — Le cadmium pur employé distillé dans le vide ne laisse pas de résidu fixe.

Essais d'électrolyse. — L'électrolyse est effectuée en dessous du point d'ébullition du cadmium entre 600 et 750° suivant les essais (tableau II).

L'essai 1 n'a pas donné d'alliage; le samarium s'oxyde.

L'essai 2 prolongé donne un alliage à faible teneur : 1,8 o/o de samarium (1).

Pour les essais 3, 4 et 5, le chlorure de samarium a été préparé à l'état de chlorure mixte; le bain est exempt d'oxychlorure. L'insuccès de l'essai 4 montre que la présence de chlorure de lithium est nécessaire pour obtenir une bonne fusibilité du mélange des chlorures entre 600° et 750°.

Dans l'essai 3 le samarium a été dosé dans la partie supérieure 1 et inférieure 2 du culot de cadmium.

Malgré la rotation de la tige de molybdène qui amène le courant dans la cathode de cadmium, l'alliage est plus riche en samarium dans la partie supérieure (1) (10,1 o/o de samarium) que dans la partie inférieure (2) (8,2 o/o de samarium).

On constate également une diminution de densité (2) du cadmium; la densité de la partie supérieure du culot de métal est de 8,4 après électrolyse, alors que la densité initiale du cadmium pur était de 8,65. Ceci résulte surtout de l'introduction dans le cadmium d'une quantité notable de lithium. L'alliage obtenu à 10 o/o de samarium est compact

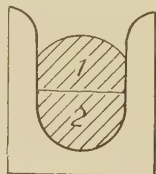


Fig. 29.

(1) Le samarium est dosé par précipitation par l'ammoniaque (le cadmium reste en solution).

(2) Les densités ont été mesurées par la méthode décrite chapitre IX.

TABLEAU II

Essai n°	Cl ³ Sa	ClK	ClLi	F ² Ca	Poids de Cd	Nature du creuset	T° d'elec- trolyse	A moyen	V moyen	Durée d'elec- trolyse	o/o de Sa dans l'alliage	Observations
1	8 g.	0 g.	15 g.	1 g. 5	15 g.	quartz	560	9	8	10 min.	0	Le chlorure de Samarium employé contient un peu d'oxy-chlorure.
2	8 g.	0 g.	12 g.	1 g. 5	20 g.	»	650-700	8	8 à 9	20 min.	1, 8	Idem
3	9 g.	0 g.	9 g.	0	10 g.	»	700	10	14	15 min.	partie supér. 10, 1 partie infér. 8, 2	Le chlorure de Samarium a été fait en présence de chlorure de lithium (pas d'oxychlorure dans le mélange fondu).
4	10 g.	10 g.	0 g.	0	10 g.	fluorine	740-750					Essai manqué, bain pas assez fusible. Le cadmium distille.
5	6 g.	6 g.	2 g.	0	10 g.	»	730	10	8	20 min.	13, 1	Bonne marche de l'électrolyse.

et peut prendre une surface brillante; l'alliage à 13 o/o est déjà moins homogène; il doit se solidifier en partie à la température d'électrolyse de l'essai (5) (730° C.).

Séparation du cadmium et du samarium. — La substitution du cadmium au mercure pour la dissolution des métaux rares présente quelques avantages, indépendamment de la concentration plus grande du métal rare dans l'alliage. Les amalgames préparés à basse température sont liquides ou pâteux; ils doivent être transvasés sous un gaz inerte pour éviter la formation d'une couche d'oxyde du métal rare. Si l'amalgame est plus concentré, il se produit même souvent une combustion très rapide. Les alliages de cadmium, qui sont solides, peuvent être traités sans précaution, quelle que soit leur teneur en métal rare. L'alliage étant massif, il est débarrassé des chlorures adhérents par lavage à l'eau, puis brossé et poli à la meule. L'oxydation à l'air d'un alliage compact à moins de 10 o/o de samarium est lente. La masse de métal, complètement débarrassée d'oxyde superficiel, est lavée à l'alcool et à l'éther; elle peut être alors traitée sous vide pour séparer le cadmium.

Distillation du cadmium dans le vide. — Les appareils qui ont permis la séparation du cadmium sont décrits (1^{re} partie, chapitre VIII, fig. 20 et suiv.). J'ai surtout utilisé le four à tube de quartz; le tube, qui doit être parfaitement imperméable, est épais de 4 mm. Dans un premier essai, le métal avait été placé directement dans une nacelle ouverte en molybdène. Le vide étant fait, la température a été amenée trop rapidement au point d'ébullition du cadmium; l'alliage a été projeté sur toute la surface du tube de quartz.

Le creuset de fusion a dû être modifié. Le creuset 1 contenant l'alliage est placé dans un creuset 3 et recouvert d'un creuset 2. Les bords du creuset 3 se rabattent sur le creuset 2 et l'empêchent de se soulever.

Ainsi le métal rare ne peut pas être projeté, même par une distillation rapide du cadmium. Tout ce dispositif est

réalisé avec des feuilles de molybdène ⁽¹⁾ de 0,2 à 0 mm. 3 d'épaisseur.

Des essais ont été faits aux températures maximum de 1 000°, 1 200° et 1 300°; à 1 200° la teneur en cadmium du métal, quoique très faible, était encore sensible; à 1 300° le cadmium était complètement éliminé.

Détail d'une distillation. — (Voir pour l'appareil, 1^{re} partie, chap. VIII, fig. 20).

L'appareil entier est dégazé au préalable par un premier chauffage sous vide à 1 300°.

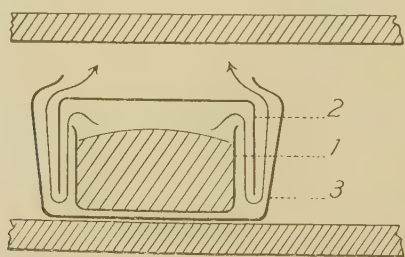


Fig. 30.

Le creuset de molybdène (fig. 30) est introduit au fond du tube de quartz; un second creuset de molybdène contenant des copeaux de misch-métal est placé beaucoup plus en avant au niveau de l'orifice du four. Le tube de quartz est fixé à chaud sur son rodage enduit de gomme-laque fondue ⁽²⁾.

Le vide maintenu à moins de 1/1 000^e de millimètre de mercure est réalisé avant le chauffage du four, puis la température est élevée lentement jusqu'à la distillation du cadmium, qui est assez rapide. Il importe à ce moment de ralentir très fortement le chauffage du four; une distillation

⁽¹⁾ Il est possible également de remplacer le creuset (1) par un creuset de magnésic purgé de gaz auparavant sous vide à température élevée.

⁽²⁾ La gomme-laque résiste mieux que la graisse au caoutchouc si le rodage s'échauffe légèrement pendant la montée de température du four.

trop brutale du cadmium augmente l'état de division du métal rare.

La température monte ensuite plus rapidement à 1300° , puis le courant du four est coupé et le four est ramené en arrière, laissant à l'air libre le tube de quartz (toujours relié aux pompes à diffusion) qui est ainsi refroidi assez rapidement sous vide élevé (1/2 heure).

Pendant toute l'opération, la valeur du vide est contrôlée par une jauge de MacLeod et un manomètre à lecture directe du type décrit (chap. VIII, fig. 24 et 25).

Du gaz carbonique est admis ensuite dans l'appareil, qui est démonté rapidement. Le samarium est placé dans l'huile, ou mieux scellé dans un tube de quartz sous vide.

Dosage du cadmium dans le samarium. — L'essai a été fait sur 0 g. 5 de samarium métallique.

Après précipitation du samarium à l'état d'hydrate par l'ammoniaque, le filtrat est évaporé à sec, puis repris par la potasse pour décomposer les sels ammoniacaux. L'ammoniaque étant complètement éliminé, le résidu est repris par l'eau et additionné de carbonate de potassium CO_3K^2 .

Je n'ai observé à partir du métal traité à 1300° aucun précipité. L'addition d'une solution de nitrate de cadmium en quantité correspondant approximativement à 1/20^e de milligramme de cadmium donne, dans les mêmes conditions, un précipité très net. La teneur en cadmium du samarium est donc certainement inférieure à 0,01 0/0.

Le procédé de préparation est donc applicable à l'isolement du plus réfractaire des métaux cériques : le samarium.

Sans chercher à faire des quantités de samarium plus importantes que celles indiquées tableau II, ni à obtenir un samarium extrêmement pur ⁽¹⁾ au point de vue des terres rares voisines, j'ai entrepris immédiatement l'isolement du gadolinium.

(1) Cette méthode sera reprise par la suite pour la préparation du samarium pur.

CHAPITRE II

L'ISOLEMENT DU GADOLINIUM

J'ai pu utiliser pour mes essais d'isolement du gadolinium de l'oxyde pur (transformé ultérieurement en chlorure), provenant des travaux personnels de M. le professeur G. Urbain.

Je me permets de lui renouveler ici l'expression de ma très vive reconnaissance.

Le chlorure de gadolinium a été préparé sans difficulté à l'état de chlorure mixte avec 50 o/o de chlorure de potassium (voir 1^{re} partie, chap. IV).

J'ai adopté, pour la préparation par électrolyse des alliages cadmium-gadolinium une composition de chlorures fondus qui avait donné de bons résultats pour la préparation du samarium (2^e partie, chap. I, tableau 2, essai n° 5) :

44	o/o	chlorure de gadolinium,
44	—	potassium,
12	—	lithium.

Le tableau III donne le détail des électrolyses effectuées suivant les mêmes caractéristiques que pour les alliages de samarium (creuset anode en carbone pur, cathode en molybdène tournante, chauffage extérieur du dispositif électrolytique).

La principale difficulté de ces électrolyses résulte de la petite quantité de matière première utilisée pour chaque essai.

J'ai évité de faire des alliages à teneur supérieure à 6 o/o en gadolinium, de façon à ne pas atteindre la limite de solu-

TABLEAU III

Essai n°	Poids total du bain fondu	Poids de Cd pur	Nature du creuset infér.	Durée d'élec- trolyse	T° d'élec- trolyse	A moyen	V moyen	o/o Cd dans Cd	Observations
1	3 g. 7	7 g.	fluorine	17 min.	de 625 à 675 entre le début et la fin de l'opération	8	9 à 10	6,1 à 5,5	La partie inférieure du culot métallique est moins riche en Gd (5,5 o/o) que la partie supérieure (6,1 o/o).
2	7 g. 3	10 g.	»	10 min.		12	8 à 9	3,5 à 4	Electrolyse arrêtée à 10 m. porosité de la fluorine.
3	6 g.	7 g.	»	»		»	»		Le sel passe dans le creuset de carbone électrolyse manquée.
4	4 g. 2	7 g.	»	15 min.		8	9	5,2	Bonne imperméabilité du matériel réfractaire.

bilité du gadolinium dans le cadmium à la température d'électrolyse ⁽¹⁾.

Les alliages à 6 o/o de gadolinium et au-dessous sont parfaitement compacts et peuvent être débarrassés des scories superficielles avant la distillation dans le vide du cadmium.

Séparation du gadolinium et du cadmium. — Les opérations sont analogues à celles qui ont permis la séparation cadmium-samarium. Le gadolinium est distillé en creuset de molybdène emboîté dans deux creusets successifs en tôle de molybdène pour éviter les projections. La marche d'une distillation de 4 g. d'alliage à 5 o/o est résumée tableau IV.

TABLEAU IV

Temps	Pression dans le tube mm. Hg	Ampères chauffage du four	To	Observations
0	1/10 000	10	0	Début de la distillation du Cd.
0 h. 35	1/3 000	18	280	
0 h. 40	1/5 000	5	400	
0 h. 55	—	5	425	Le vide est excellent pendant toute la durée de la distillation.
1 h. 05	—	5	475	
1 h. 12	—	23	475	
1 h. 20	—	—	600	
1 h. 40	1/10 000	30	740	
1 h. 55	—	—	975	
2 h. 10	—	—	1 150	
2 h. 15	—	23	1 230	Four reculé pour le refroidissement rapide du tube de quartz.
2 h. 30	—	courant coupé	1 050	
3 h.	—	—	0	

Le métal sorti du creuset de molybdène ne présente pas de traces d'oxydation et est même brillant en certains points. A froid, il peut supporter plusieurs dizaines de minutes le contact de l'air sans changer sensiblement de poids. Sous la

⁽¹⁾ Cette limite de solubilité avait été probablement atteinte pour l'alliage cadmium-samarium à 13 o/o de ce dernier.

forme agglomérée sous laquelle il a été obtenu, l'eau même à l'ébullition ne l'attaque pas.

Pureté du gadolinium. — Le cadmium a été recherché dans le gadolinium métallique par la même méthode que pour le samarium. Le gadolinium traité dans le vide à 1230° (température maximum) ne contient plus de traces de cadmium. J'ai dosé également sur 0 g. 3 de métal le silicium par la méthode habituelle. Le gadolinium examiné, contenait 0,7 o/o de silicium, impureté due probablement à la grande concentration dans le métal des traces de silice contenues dans la fluorine.

Le fer a été dosé (au sulfocyanure) sur plusieurs échantillons et particulièrement sur une partie du métal qui a été l'objet, dans un travail ultérieur, de mesures magnétiques. La teneur en fer varie entre 0,025 et 0,03 o/o du poids du métal.

Le gadolinium est le premier métal yttrique obtenu avec une faible proportion d'impuretés (111). La méthode qui a permis de l'isoler convient aussi pour la préparation du samarium et des métaux cériques. Il est permis de penser qu'elle sera également utilisable pour l'isolement d'autres métaux du groupe de l'yttrium.

CONCLUSIONS

Les difficultés principales des opérations de laboratoire résident pour beaucoup dans l'emploi d'un matériel de faibles dimensions, dans lequel les surfaces de contact entre les parois des creusets et la matière traitée sont importantes vis-à-vis de la masse de celle-ci.

Le but préliminaire de cette étude a été de chercher à limiter ces effets de surface, tant au point de vue de l'introduction des impuretés dans le produit final, que pour l'amélioration du rendement des opérations.

Les perturbations qui se produisent dans les électrolyses de sels fondus, moins sensibles dans les essais industriels, jouent ici un rôle de première importance, ainsi que la connaissance et le contrôle constant des températures; la variation de celles-ci est d'autant plus rapide que la masse calorifique de l'appareillage et de la matière première est plus faible.

Les résultats satisfaisants au point de vue électrolytique des essais mentionnés proviennent surtout du contrôle exact des conditions opératoires. J'ai pu ainsi constater l'influence sur le rendement de la variation d'un seul facteur, les autres étant maintenus autant que possible constants. Les résultats qui sont énumérés au cours de ce travail ont permis également d'orienter la métallurgie des métaux rares vers de nouvelles techniques.

Le molybdène employé comme cathode est insoluble dans les métaux fondus; le matériel de carbone a été traité successivement par voie humide et à température élevée pour éliminer les impuretés solubles ou fusibles.

D'autre part, l'emploi de la porcelaine de fluorine a permis la préparation de trois métaux du groupe du cérium à l'état pur. Elle a été employée également avec succès pour obtenir des alliages cadmium-samarium et cadmium-gadolinium. La fluorine paraît être un réfractaire de choix pour l'élaboration des métaux rares.

La refusion des métaux dans le vide, dont l'actualité industrielle souligne l'importance (fusion du magnésium), a pu être effectuée sous de très faibles pressions, grâce à une étude préliminaire des meilleures conditions d'élimination des molécules gazeuses. La nécessité d'opérer parfois au-dessus de 1300° , température limite de résistance des tubes de quartz et des porcelaines réfractaires à la pénétration des gaz, m'a amené à construire un four à rayons cathodiques qui permet d'obtenir, sous vide élevé, de très hautes températures.

La mesure des faibles pressions a été l'objet d'une étude inédite; un manomètre à indications directes, susceptible d'être utilisé comme régulateur de basses pressions, a été réalisé.

Nous avons vu également que la mesure des densités des métaux : cérium, lanthane, néodyme, refondus dans le vide, apporte un nouvel argument en faveur de leur pureté. Les densités expérimentales sont en effet très voisines des densités théoriques déterminées aux rayons X.

La deuxième partie de ce travail comporte une *autre méthode nouvelle* de préparation des métaux rares, méthode plus spécialement adaptée à la préparation du samarium et des métaux yttriques.

La solubilité des métaux rares dans le cadmium fondu a été mise en évidence successivement sur le lanthane, le samarium, et enfin le gadolinium.

La grande densité et le bas point de fusion du cadmium ont permis de l'utiliser comme cathode à l'état fondu, en présence d'un bain fusible, composé de chlorures alcalins (notamment

chlorure de lithium) et de chlorure rare. Le sel rare est électrolysé et le métal entre en dissolution dans le cadmium. La grande différence de température entre le point d'ébullition du métal rare et celui du cadmium a permis de séparer ces deux métaux; le cadmium s'élimine entièrement de l'alliage par distillation sous haut vide; le lanthane, le samarium et la gadolinium ont été ainsi obtenus exempts de cadmium. *Le gadolinium qui n'avait pas été isolé a été obtenu à plus de 99 0/0 de métal.*

En résumé :

Trois sur cinq des métaux du groupe du cérium ont été préparés à l'état pur, et certaines de leurs propriétés physiques ont pu être déterminées (dureté, densité, etc...)

L'évolution des méthodes employées a permis d'aboutir à la préparation du samarium et à l'isolement du gadolinium pratiquement pur. Ce fait capital montre que ce travail, loin d'être une conclusion, ouvre un chapitre nouveau dans la métallurgie des métaux rares.

Le gadolinium est en effet le premier des 9 métaux yttriques que l'on connaisse à l'état métallique. La méthode décrite permettra probablement d'isoler d'autres éléments du même groupe, très voisins du gadolinium par leurs propriétés chimiques, mais qui en diffèrent peut-être profondément par leurs propriétés physiques.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. URBAIN. — *C. R. Ac. Sc.*, **145** (1907), 759.
2. G. URBAIN et JANTSCH. — *Ibid.*, **147** (1908), 1286.
3. CABRERA. — *Ibid.*, **180** (1925), 668.
4. B. NEUMANN et H. RICHTER. — *Z. Elektrochemie*, **31** (1925), 296-304.
5. KLEINHEKSEL et KREMERS. — *J. Prakt. Chem.*, **50** (1928), 959-967.
6. PASCAL. — *Chimie minérale*, **8**, 73.
7. G. VON HEVESY. — *Z. Anorg. Chem.*, **147** (1925), 217-232.
8. G. VON HEVESY. — *Ibid.*, **150** (1926), 68.
9. SCHUMAKER et HARRIS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **48** (1926), 3108-3114.
10. MOSANDER. — *K. Svenska Vet. Akad.*, **299** (1826), 310; *Pogg., Ann.*, **2** (1826), 406-416.
11. MARIGNAC. — *Ann. Ch. Phys.*, [3], **27** (1849), 209.
12. WOHLER. — *Liebigs Ann.*, **144** (1867), 251-255.
13. WINCKLER. — *Ber. Chem. Gesell.*, **23** (1890), 772; *Ibid.*, **24** (1891), 873.
14. MATIGNON. — *C. R. Ac. Sc.*, **131** (1900), 837.
15. SIEMENS et HALSKE. — *Brevet anglais*, (1900), 10 867.
16. H. KUZEL. — *Brevet anglais*, (1909), 23 215.
17. KARL. — *Bull. Soc. Chim.*, [5], **1**, n° 6 (1935), 871.
18. HILDEBRAND et NORTON. — *Pogg. Ann.*, **155** (1875), 631-639.
19. HILDEBRAND et NORTON. — *Ibid.*, **156** (1875), 466-746.
20. MUTHMANN, HOFER et WEISS. — *Liebigs Ann.*, **320** (1902), 231-269.
21. MUTHMANN, HOFER et WEISS. — *Ibid.*, **325** (1902), 262.
22. MUTHMANN et WEISS. — *Ibid.*, **331** (1904), 146.
23. MUTHMANN et SCHEIDEMANTEL. — *Ibid.*, **355** (1907), 116.
24. MUTHMANN, HOFER et WEISS. — *Loc. cit.*, réf. 20 et 22.
25. MUTHMANN, HOFER et WEISS. — *Loc. cit.*, réf. 22.
26. MUTHMANN et WEISS. — *Liebigs Ann.*, **331** (1904), 1.

27. A. HIRSCH. — *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **20** (1911), 57 ;
Metal and Chem. Eng., **9** (1911), 540 ; *J. Ind. Eng. Chem.*,
3 (1911), 880 ; *Ibid.*, **4** (1912), 65.
28. A. THOMPSON. — *Metal and Chem. Eng.*, **17** (1917), 213.
29. SCHUMAKER et LUCAS. — *Am. Chem. Soc.*, **46** (1924), 1167.
30. SCHUMAKER et HARRIS. — *Ibid.*, **48** (1926), 3108.
31. KREMERS et BEUKERS. — *Trans. Amer. Electr. Soc.*, **47** (1925),
219.
32. KREMERS et STEVENS. — *Am. Chem. Soc.*, **45** (1923), 614.
33. H. C. KREMERS. — *Trans. Am. Electr. Soc.*, **47** (1925), 365.
34. WIERDA et KREMERS. — *Ibid.*, **48** (1925).
35. H. C. KREMERS et A. P. THOMPSON. — *Trans. Am. Electr. Soc.*,
47 (1925), 350.
36. GRUNWEITZ. — *Ber.*, **46** (1933), 1726.
37. E. F. SCHUMAKER et J. E. HARRIS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **48**
(1926), 3108-3144.
38. E. F. SCHUMAKER et J. E. HARRIS. — *Ibid.*, **48** (1926), 3109.
39. KETTEINBEIL. — *Zeit. Anorg. Chem.*, **38** (1904), 213.
40. AUDRIETH, JUKHOLA, MEINTS et HOPKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*,
53 (1805), 1931.
41. MEINTS, HOPKINS et AUDRIETH. — *Z. Anorg. allg. Chem.*, **241**
(1933), 237.
42. JUKHOLA, AUDRIETH et HOPKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **56**
(1934), 303.
43. C. WINKLER. — *Ber.*, **23** (1890), 772 ; *Ibid.*, **24** (1891), 873.
44. A. HIRSCH. — *Trans. Am. Electrochem.*, **29** (1911), 57.
45. MUTHMANN et BECK. — *Liebigs Ann.*, **331** (1904), 46.
46. BILTZ et MEYER. — *Z. anorg. allg. Chem.*, **176** (1928), 23.
47. L. F. AUDRIETH. — *Metallwirtsch.*, [14], **7** (1935), 3-5.
48. L. F. AUDRIETH. — *Ibid.*
49. E. A. van ARKEL. — *Ibid.*, [13], **405** (1934), 511.
50. E. A. van ARKEL et J. H. de BOER. — *Z. anorg. Chem.*,
148 (1925), 345-350.
51. J. ZERNIKE — *Dissertation*, Amsterdam (1928).
52. R. LORENTZ et A. HELFENSTEIN. — *Z. anorg. Chem.*, **23** (1900),
255.
53. R. LORENTZ et A. AUERBACH. — *Ibid.*, **28** (1901), 1.
54. Th. RICHARD et W. N. STULL. — *Z. physikal. Chem.*, **42**
(1903), 621.
55. V. SPITZIN et A. TSHERPNEFF. — *Z. anorg. Chem.*, **198**
(1931), 276.

56. FOUSSEREAU. — *C. R. Ac. des Sciences*, **98** (1884), 1325; *Ann. de Chim. et de Phys.*, [6], **5** (1884), 357.
57. POINCARÉ et BOUTY. — *C. R. Ac. des Sciences*, **107** (1888), 88 et 332.
58. V. ENGELHARD. — *Die technische Electrolyse u. Schmelzfluss*, **3**, Leipzig (1934), 12.
59. M. NERNST. *B. pren. Ak.*, **254** (1909).
60. B. NEUMANN et H. RICHTER. — *Z. Elektrochem.*, **31** (1925), 481.
61. P. DROSSBACH. — *Ibid.*, **40** (1934), 180-182.
62. R. LORENTZ. — *Electrolyse des sels fondus*, Halle-Knapp.
63. ŒSTERREICH et BRUNNER. — *Z. Elektrochem.*, **22** (1916), 38.
64. ARNDT et PROBST. — *Ibid.*, **29** (1923), 326.
65. R. LORENTZ et CZEPINSKI. — *Z. anorg. Chem.*, **19** (1899), 240.
66. H. VON WURTENBERG et G. WEHNER. *Z. Electrochem.*, **41** (1935), 448-450.
67. BILLY et F. TROMBE. — *Bull. Soc. Chim.*, [4], **53** (1933), 536.
68. J. BURGER. — *Chaleur et Industrie*, décembre 1931.
69. RINCK. — *Thèse Strasbourg* (1932), 123.
70. G. RIBAUD. — *Revue Scientifique*, 9 avril 1927, 2.
71. G. RIBAUD. — *Le rayonnement des corps incandescents, conférence*, Hermann (1930), 14.
72. G. RIBAUD. — *Ibid.*, 15.
73. G. RIBAUD. — *Ibid.*
74. G. RIBAUD. — *Traité de Pyrométrie Optique*. Edition de la *Revue d'Optique*, 321.
75. J. H. KLEINHEKSEL et H. C. KREMBERS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), 959-967.
76. F. BOURION. — *C. R. Ac. Sc.*, **148** (1909), 170; *Ann. Chim. Phys.*, **20** (1910), 547-573; *Ibid.*, **21** (1910), 49-131.
77. MATIGNON et F. BOURION. — *C. R. Ac. Sc.*, **138** (1904), 131 et 760; *Ann. Chim. Phys.*, **5** (1905), 127-136.
78. BRAUMANN et TAKVORIAN. — *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), 1579.
79. F. TROMBE. — *Bull. de la Société Philomatique*, **117** (1934), 51.
80. DAMIENS. — *C. R. Ac. Sc.*, **192** (1931), 1235.
- 80 bis. GUERTLER. — *Z. Metallkunde*, **15** (1923), 151-251.
81. M. BILLY et F. TROMBE. — *C. R. Ac. Sc.*, **193** (1931), 421.
82. F. TROMBE. — *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), 1653.
83. F. TROMBE. — *Ibid.*, **196** (1933), 704.
84. COOLIDGE PATENT. — N° 323 836, 2 déc. 1919.
85. KATZ. — *Proc. Acad. Amsterdam*, **15** (1912), 445.
86. M. KNUDSEN. — *Ann. der Phys.*, **28** (1909), 75-130.

87. C. MAXWELL. — *Phil. Trans.* (1879), 231.
88. M. KNUDSEN. — *Ann. der Phys.*, **31** (1910), 205-229; *Ibid.*, **31** (1910), 633-640.
89. VALENSI. — *Thèse Paris* (1929), 21.
90. CROOKES. — *C. R. A. Sc.*, **85** (1879), 743.
91. Ch. PARSONS et A. A. CAMPBELL. — *Proc. Roy. Soc.*, (A), **80** (1908), 184.
92. TIEDE. — *Ber. Chem. Gesell.*, **46** (1913), 2229.
93. TIEDE et BIRNBAUER. — *Z. f. anorg. Chem.*, **87** (1914), 129.
94. F. TROMBE. — *Bull. Soc. Chim.*, [5], **1** (1934), 262.
95. DUNOYER. — *La Technique du Vide*, 213.
96. L. F. AUDRIETH, E. E. JUKHOLA, R. F. MEINTS et B. S. HOPKINS. — *Am. Chem. Soc.*, **53** (1931), 1805-1810.
97. MUTHMANN et BECK. — *Ann.*, **331** (1904), 46-57.
98. F. HANAMAN. — *Intern. Z. Mot.*, **7** (1903), 183.
99. L. QUILL. — *Z. anorg. Chem.*, **208** (1932), 273.
100. MUTHMANN, HOFER, WEISS. — *Ann.*, **320** (1902), 231; **325** (1902), 262; MUTHMANN et WEISS. — *Ibid.*, **331** (1904), 146; **355** (1907), 116.
101. HIRSCH. — *Loc. cit.*
102. KREMERS. — *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **45** (1923), 614; **47** (1925), 219 et 365; **47** (1925), 350.
103. SIEVERTS et GOTTA. — *Z. anorg. Chem.*, **172** (1928), 12.
104. BILLY et TROMBE. — *Loc. cit.*
105. F. TROMBE. — *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, juillet 1934.
106. *Loc. cit.*, réf. 34.
107. A. P. THOMPSON. — *Thèse Université d'Illinois* (1927), 1 à 11.
108. S. MEYER. — *Monatsh.*, **20** (1899), 793.
109. J. F. G. HICKS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **40** (1918), 1619-1626.
110. E. SHUMAKER et J. E. HARRIS. — *Ibid.*, **48** (1926), 3108-3114.
111. F. TROMBE. — *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 459; *Bull. Soc. Chim.*, [5], **2** (1935), 660.

Institut de chimie de Paris.

DEUXIÈME THÈSE

LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES MÉTAUX RARES

INTRODUCTION

Comme l'ont montré S. Meyer (1) en 1902 et G. Urbain et Jantsch en 1908 (2) la susceptibilité magnétique des composés des éléments rares varie en fonction du numéro atomique suivant deux cycles, séparés par un minimum au samarium ; ces deux cycles caractérisent les deux groupes principaux des terres rares (groupe cérique, groupe yttrique) (1).

De nombreuses mesures ont permis de fixer avec précision les susceptibilités magnétiques relatives aux ions des deux groupes, en fonction de la température ; la valeur de la susceptibilité à température connue est donc pour chaque élément rare une des caractéristiques fondamentales de son état pur.

L'étude thermomagnétique de leurs composés a permis en outre de constater que la plupart de ces éléments suivent la loi de Weiss :

$$\chi(T - \theta) = C^{\text{te}}$$

ou plus généralement la loi :

$$(\chi + K)(T - \theta) = C^{\text{te}} \quad (3)$$

(1) Dans le double cycle, représenté figure 1, les chiffres portés en ordonnées correspondent alors aux moments magnétiques de chaque élément, exprimés en magnétons de Weiss.

TABLEAU I

Élément	Nombre d'électrons de l'ion +++	Sel étudié	Cte de Curie	θ	Mw expér.	Mw théor. (Hund)	Mw théor. (VV et F)
Lanthane	54				0	0	0
Cérium	55				12,4	12,56	12,66
Praséodyme	56	(SO ⁴) ₃ Pd ³ , 8H ² O		— 32	17,9	17,92	17,92
Néodyme	57	(SO ⁴) ₃ Nd ³ , 8H ² O		— 45	17,93	17,92	18,22
—	—	NdCl ³ anhydre		— 57,35	19,2		
Samarium	58			— 62,5	4,0	4,19	7,67-8,17 16,8-17,4
Europium	59	Sulfate hydraté					
Gadolinium	60	Sulfate anhydre		— 18,4	39,25	39,26	
—	61	Gd ² O ³	7,815	0	39,28	—	
Terbium	62	(SO ⁴) ₃ Gd ³ , 8H ² O	7,828	0	47,41	48,08	
Dysprosium	63	(SO ⁴) ₃ Tb ³ , 8H ² O	11,406	0	52,23	52,65	
—	—	(Dy ²)O ³	13,788	— 20,8	51,81	—	
—	—	—	13,617	—	51,80	—	Mêmes chiffres que ceux de Hund.
Holmium	64	(SO ⁴) ₃ Dy ³ , 8H ² O	13,615	0	51,71	52,46	
—	—	Ho ² O ³	13,529	— 13,7	51,25	—	
Erbium	65	(SO ⁴) ₃ Ho ³ , 8H ² O	13,324	0	46,85	47,39	
—	—	Er ² O ³	11,135	— 13,4	46,77	—	
Thulium	66	(SO ⁴) ₃ Er ³ , 8H ² O	11,099	0	35,66	37,44	
Ytterbium	67	(SO ⁴) ₃ Tu ³ , 8H ² O	6,451	— 6,2	22,5	22,46	
Lutécium	68				0	0	0

χ étant la susceptibilité magnétique spécifique,

T la température absolue,

θ le point de Curie,

C la constante de Curie,

K un paramagnétisme ou un diamagnétisme indépendant de la température.

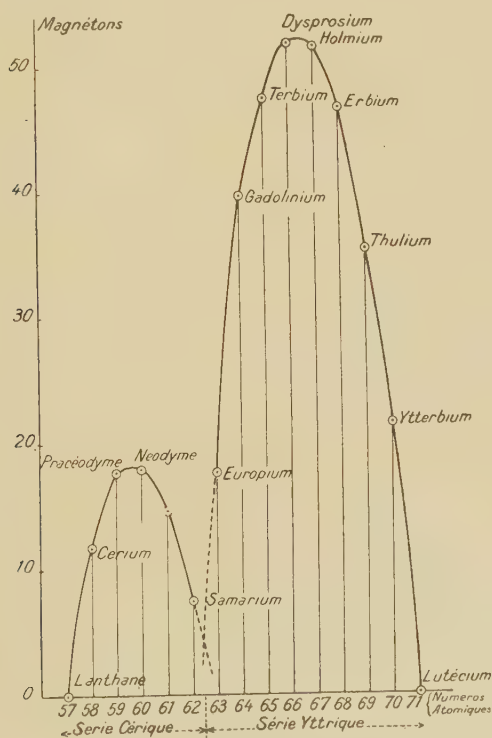


Fig. 1.

On a pu ainsi déduire le moment magnétique de nombreux sels rares purs (4). Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles des moments magnétiques théoriques calculés par Hund (5) et par Van Vleck et Frank (6). J'ai

groupé dans le tableau suivant différentes constantes magnétiques relatives aux éléments des terres rares (7) (8).

En raison du paramagnétisme élevé des sels rares et particulièrement des sels yttriques (gadolinium, terbium, dysprosium, holmium et erbium), l'étude magnétique de ces éléments à l'état métallique est particulièrement intéressante. Les mesures dans ce sens, antérieurement à celles qui constituent ce travail, sont très peu nombreuses. Owen (9) a donné une étude thermomagnétique du cérium, du lanthane, du néodyme et du praséodyme métalliques. Il trouve à tous ces métaux des propriétés paramagnétiques voisines de celles des sels. Depuis, William (10) a entrepris également des mesures sur des métaux cériques, mais les échantillons qu'il a examinés ayant une susceptibilité variable en fonction du champ, les essais n'ont pas été poursuivis.

Les métaux dont j'ai décrit la préparation étaient suffisamment purs. La détermination de leurs propriétés magnétiques a été faite à l'Institut de Physique de Strasbourg. Je renouvelle ici mes très vifs remerciements à MM. les professeurs Weiss et Fœx et à leurs collaborateurs, qui m'ont donné toutes les indications utiles pour mener à bien cette étude, avec les méthodes précises utilisées dans leurs Laboratoires.

Les métaux cériques (le cérium, le lanthane et le néodyme), sont paramagnétiques, de même que les échantillons examinés par Owen. Le gadolinium, qui à l'état d'ion est fortement paramagnétique, possède à l'état métallique un ferromagnétisme intense vers les basses températures.

Nous avons pu constater, avec M. le professeur Urbain, qui avait prévu cette remarquable propriété, le caractère ferromagnétique, même à la température ordinaire, de tous les échantillons de gadolinium que j'ai préparés.

L'étude des propriétés magnétiques du gadolinium constituera donc la partie la plus importante de cet exposé, qui sera divisé de la manière suivante :

- 1° Détermination du point de Curie du gadolinium.
- 2° Le ferromagnétisme du gadolinium.
- 3° Le paramagnétisme du gadolinium au-dessus de son point de Curie.
- 4° Les propriétés paramagnétiques du cérium, du lanthane et du néodyme.
- 5° Le paramagnétisme et le ferromagnétisme dans les métaux rares.

1° Détermination du point de Curie du gadolinium.

Premières mesures. — Le point de Curie a d'abord été déterminé rapidement à l'aide d'un appareil enregistreur dont voici la description sommaire (1) :

La substance, coiffée sans frottement par un petit four électrique à résistance et placée dans le champ non uniforme d'un électro-aimant (2), est solidaire d'un équipement mobile à axe vertical ; celui-ci, excentré par rapport aux fils de tungstène qui le maintiennent verticalement, se déplace dans le plan horizontal quand l'aimantation de la substance varie. Un miroir solidaire de l'équipage mobile renvoie le rayon lumineux issu d'une source fixe sur un prisme tronqué incliné à 45°, qui transforme les déplacements horizontaux du spot en déplacements verticaux. Un galvanomètre relié au couple placé dans le voisinage de la substance, reçoit finalement le rayon lumineux provenant du prisme et lui imprime des déplacements horizontaux correspondant aux températures obtenues.

En résumé, les déplacements verticaux du rayon lumineux

(1) Cet appareil, spécialement adapté à l'étude des points de Curie des alliages ferromagnétiques est décrit de façon détaillée par M. Fallot, qui l'a réalisé d'après les indications de R. Forrer (11).

(2) Le champ produit par l'électro-aimant est en général inférieur au champ démagnétisant de la substance tant que celle-ci est fortement aimantée.

correspondent aux variations de l'intensité d'aimantation de la substance, les déplacements horizontaux à ses variations de température.

Le rayon vient frapper normalement un papier transparent fixé sur une plaque de verre verticale ; le cadre du papier a été étalonné au préalable en températures par repérage de quelques points de Curie connus ; chaque point correspond donc à une abscisse x en température et à une ordonnée y en aimantation. Le point de Curie se traduit par une diminution brutale de y , pour une faible variation de x .

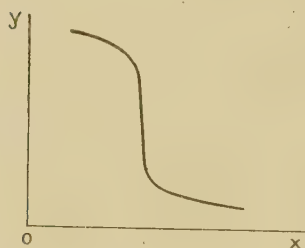


Fig. 2.

Le gadolinium, pour ces mesures, n'avait pas été placé directement sur l'équipage mobile de l'appareil comme les métaux moins oxydables ; il était contenu dans un tube de quartz scellé sous vide. Le point de Curie a été trouvé par une mesure rapide très voisine de la température ordinaire (entre 12° et 20° C.).

Mesures dans un champ faible. — Pour obtenir une chute plus brusque de l'aimantation en fonction de la température, nous avons utilisé, dans les essais suivants, un champ faible. Il est intéressant, en effet, d'employer un champ de valeur telle que le paramagnétisme restant au-dessus du point de Curie soit très réduit vis-à-vis du ferromagnétisme. Pour le fer, dans les champs peu intenses, l'aimantation à l'état ferromagnétique étant proportionnelle à la racine carrée de l'écart de la température à partir du point de Curie, la chute de l'aimantation au point de Curie est très rapide.

Le paramagnétisme du gadolinium immédiatement au-dessus de son point de Curie est très élevé ; il convenait donc *a priori* d'opérer avec des champs assez faibles pour diminuer autant que possible son effet.

L'appareil utilisé, que je décrirai à propos des mesures paramagnétiques, comporte un équipage mobile à translation horizontale, qui porte à son extrémité la matière à examiner, placée entre les pièces polaires d'un électro-aimant.

Les déplacements horizontaux de l'équipage en fonction des variations d'aimantation de la substance sont contrôlés par la rotation d'un miroir.

Pour la mesure du point de Curie du gadolinium, celui-ci placé en A dans un tube de quartz, est recouvert sans frottement par un tube en cuivre à doubles parois, maintenu à température constante pendant chaque mesure par une circulation d'eau (fig. 3).

Les indications d'un thermomètre B au $1/10^{\circ}$ de degré, placé très près du tube de quartz contenant le gadolinium peuvent être repérées à distance à l'aide d'une lunette.

Les mesures ont été faites de degré en degré. Un réservoir d'eau, porté à la température voulue, pratiquement constante pendant la mesure, alimente le tube de cuivre. La mesure de l'aimantation est faite quelques minutes après le début du passage de l'eau ; l'égalité des températures du thermomètre et du tube de quartz contenant le gadolinium est alors obtenue. On peut s'en assurer en répétant la mesure quelques minutes plus tard.

Le champ, dans ces mesures, n'a pas été déterminé ; il correspond au passage d'une fraction d'ampère (0,75) dans l'électro-aimant.

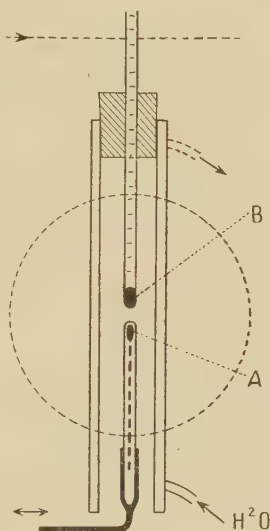


Fig. 3.

Les résultats obtenus avec ce dispositif sont résumés dans les courbes (4) (5).

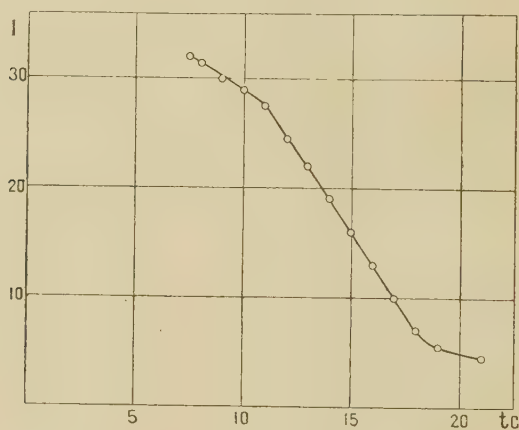


Fig. 4.

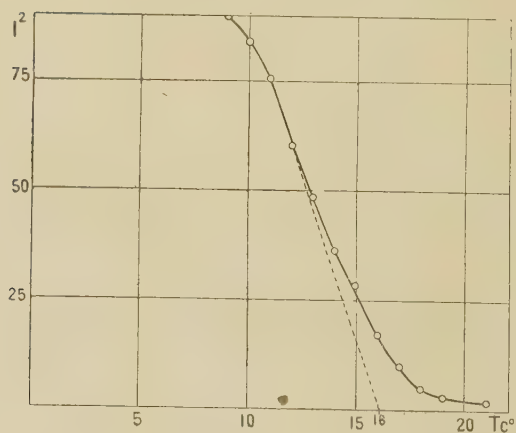


Fig. 5.

La courbe (4) montre la variation de l'aimantation du gadolinium (en unités arbitraires) en fonction de la température ; on voit que la chute de l'aimantation se produit entre 11° et 19° C. Si l'on représente (courbe 5) la variation

du carré des aimantations en fonction de la température, on obtient une chute plus brusque. En dégageant la courbe de l'effet du paramagnétisme très élevé au-dessus du point de Curie, on peut fixer celui-ci à $\pm 2^\circ$ près, à 16° C.

2° Les propriétés ferromagnétiques du gadolinium (12).

Le gadolinium présente au voisinage de son point de Curie les caractéristiques d'un élément ferromagnétique : hystérèse, coefficient d'aimantation très variable avec le champ ; l'allure de ces phénomènes dépend des traitements thermiques, mécaniques ou magnétiques, qu'a pu subir le métal, et ne constitue qu'une indication qualitative de son état ferromagnétique.

Les mesures faites à l'Institut de Physique de Strasbourg (1) ont eu pour but la détermination de l'aimantation du gadolinium à la *saturation absolue* (c'est-à-dire dans un champ infini et au zéro absolu) et à partir de cette dernière, du moment atomique. Dans ces conditions, tous les aimants élémentaires de la substance sont orientés, et le moment obtenu est maximum.

Pour calculer la saturation absolue, il est nécessaire de déterminer la variation de l'aimantation :

1° en fonction de la température dans plusieurs champs constants ;

2° en fonction du champ à une température fixe aussi basse que possible.

A) MESURE DES AIMANTATIONS

Les mesures ont été faites par la méthode classique de Weiss et Forrer (13), dont je rappelle le principe et quelques caractéristiques.

(1) Je tiens à remercier particulièrement MM. Fallot et Forrer dont les installations ont été utilisées sans modifications appréciables pour ce travail.

La substance est extraite d'un système de bobines placées dans le champ d'un électro-aimant; son aimantation est mesurée par l'élongation d'un galvanomètre balistique ⁽¹⁾ branché en série sur le circuit des bobines induites.

Avant l'extraction, la substance est portée à température connue par un bain de pentane dans lequel elle baigne. Le tube en cuivre où se trouve le pentane est placé lui-même dans une des branches d'un vase Dewar en forme d'U, dont la deuxième branche qui reste libre sert à introduire de l'air liquide. Le pentane est ainsi porté à basse température. Après la disparition de l'air liquide, la température, contrôlée par un thermocouple, remonte lentement (quelques degrés entre chaque mesure); si la montée de température n'est pas assez rapide, elle peut être accélérée par un enroulement chauffant placé sur la paroi extérieure du tube de cuivre.

Pour l'extraction du gadolinium hors du champ, celui-ci est contenu dans un tube de quartz transparent scellé sous vide. Une tige pleine terminée par un petit plateau de quartz (*a*) immobilise en (*b*) le gadolinium. Un tube en bakélite solidaire du piston d'extraction et fermé dans sa partie inférieure par un bouchon à vis (*v*) renferme le tube de quartz ⁽²⁾; des évidements latéraux permettent le contact direct du bain de pentane et du quartz; l'inégalité de température du pentane et du gadolinium est ainsi plus rapidement obtenue.

Pour tous les facteurs relatifs aux mesures de l'aimantation et caractéristiques de l'installation de Strasbourg (mesure de champs, correction d'image magnétique, correction d'extraction de la substance à l'infini) j'ai utilisé les

(¹) Le galvanomètre est étalonné au préalable par l'inversion d'un courant constant connu avec précision, circulant dans le primaire d'une induction mutuelle constante.

(²) La partie inférieure du tube en bakélite s'est assez rapidement fendue au contact de l'air liquide; le tube de quartz a été alors simplement maintenu par quelques mailles de fil de cuivre.

chiffres déterminés par MM. Weiss et Forrer (14) et Fallot (15).

Le champ agissant H_i (ou champ intérieur) ($H_i = H \text{ total} - H_d$) a été obtenu en déterminant par une méthode gra-



Fig. 6.

phique le champ démagnétisant H_d (16) dont la valeur dépend de la forme de la substance.

B) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La masse de gadolinium enfermée sous vide et pesée au 1/100^e de milligramme est de 0 g. 11880.

Variations thermiques de l'aimantation. — L'aimantation a été mesurée en fonction de la température dans trois champs différents :

19 900, 16 400, 12 000 gauss.

Champ : 19 900 gauss		Champ : 16 400 gauss		Champ : 12 000 gauss	
σ mm.	T _K	σ mm.	T _K	σ mm.	T _K
<i>Chauffage</i>		<i>Chauffage</i>			
104,5	250	122,8	251		
102,9	250	122	251,3		
101,3	250	122	251		
100,6	250,2	121,8	251,3		
<i>Chauffage</i>		<i>Chauffage</i>			
85,2	277	75,4	288		
83	277	76,8	287		
81,6	277	78	286,5		
80,7	275	78,7	286		
80,6	275	<i>Chauffage</i>			
80,5	274,5	63,6	298,7		
79,8	274,5	62,8	297,5		
		62,8	296,7		
		62	295,5		

Les valeurs de σ sont indiquées en unités arbitraires (déviations en millimètres du balistique).

TABLEAU III

T _K	0	77	111,5	130	160,7
σ	234,83	226,3	216,4	209	196,5
Rapport σ_T/σ_{77}	1,038	1	0,9563	0,9263	0,8682
T _K	184,2	209,7	250	276	
σ	184,3	169,4	138,2	110,5	
Rapport σ_T/σ_{77}	0,8143	0,7485	0,6107	0,488	

Le champ étant constant pendant une variation thermique n'affecte pas le rapport des aimantations à différentes températures (17).

Pour le champ de 19900 gauss, les valeurs de σ en u. C. G. S. ont été calculées, ainsi que le rapport :

$$\frac{\sigma \text{ T}^\circ \text{ K.}}{\sigma \text{ 77}^\circ \text{ K.}} \text{ (Tableau III)}$$

Variation de l'aimantation en fonction du champ. — La température a été maintenue fixe à 77° K. (point d'ébullition de l'azote); dans l'azote liquide le pentane serait solide; on ne peut pas en mettre dans le tube de cuivre; le vase Dewar est alors rempli d'azote, mais il faut éviter que celui-ci pénètre à l'intérieur du tube de cuivre. A l'extraction, dans ce cas, l'azote qui contient souvent de l'oxygène (paramagnétique) en proportions notables se déplace vers le maximum de champ et les elongations du balistique sont trop faibles. Les résultats sont résumés dans le tableau IV; quelques valeurs de σ ont été calculées par extrapolation des variations thermiques.

TABLEAU IV

Courant d'excitation de l'électro- aimant	H _D	H _i	$\frac{10^4}{H_i}$	σ CGS	
(1) 75 A	2 400	17 500	0,57	226,27	Valeur extrapolée
(2) 75	3 300	16 600	0,60	224,5	
(3) 41,5	3 300	12 700	0,78	219,0	
(4) 33	2 400	11 500	0,86	217,3	
(5) 27,4	2 400	9 580	1,06	210	
(6) 18	2 400	5 620	1,78	203,5	
(7) 13,6	2 400	3 650	2,74	190,5	

C) LA SATURATION ABSOLUE

Les lois d'approche de la saturation. Les lois d'approche en fonction du champ. — A 77° K. la loi hyperbolique :

$$\sigma_H = \sigma_{\infty} \left(1 - \frac{a}{H} \right) \quad (18)$$

se vérifie dans l'intervalle de champ 9 600 à 17 500 gauss.

La représentation de σ en fonction de $\frac{1}{H_i}$ (fig. 7) donne en effet une droite acceptable.

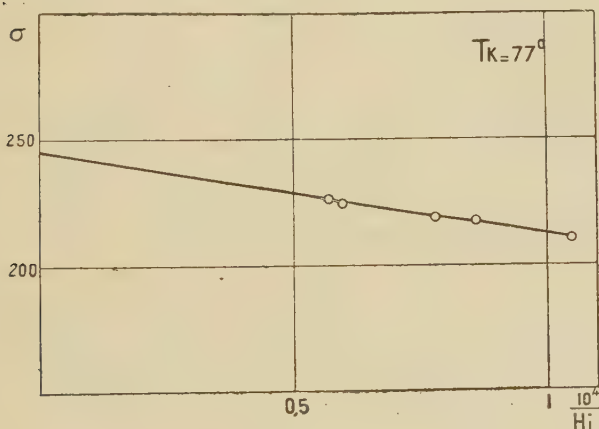


Fig. 7.

L'incertitude sur σ à 77° K. peut être néanmoins de plus d'une unité C. G. S. Ceci résulte, d'une part du faible intervalle de champ dans lequel la loi a été vérifiée, et d'autre part de la grande dureté magnétique du gadolinium qui est loin d'être saturé dans 17 500 gauss.

La valeur du coefficient a de la loi hyperbolique dépasse

en effet 1250. Rappelons que pour le fer dans les mêmes conditions α est inférieur à 10. Nous prendrons pour l'aimantation spécifique du gadolinium dans un champ infini à 77° K. la valeur :

$$\sigma_{\infty} = 244,5 \text{ u. C. G. S.}$$

Si l'on compare à 77° K. (en u. C. G. S.) la variation des aimantations du gadolinium, du fer et du nickel en fonction

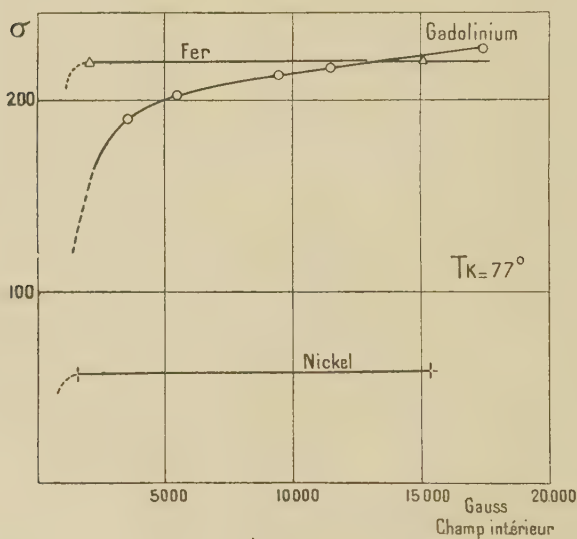


Fig. 8.

du champ (fig. 8) on voit que le gadolinium malgré sa dureté magnétique possède dans les champs élevés une aimantation spécifique qui dépasse celle du fer.

Lois d'approche en fonction de la température. — Dans l'intervalle de température exploré (au-dessus de 77° K.), la représentation de σ en fonction du carré des températures

absolues donne une droite bien définie (de 77° K. à 210° K.) (fig. 9) dans un champ de 19 900 gauss. La loi est également vérifiée pour les champs de 16 400 et 12 000 gauss.

L'aimantation dans un champ constant est donc donnée par la relation :

$$\sigma_{H,TK} = \sigma_{H,0}^{\circ K}(1 - AT^2) \quad (19)$$

La représentation de σ en fonction de $T \frac{3}{2}$ (loi déterminée par Bloch (20) d'après la théorie du ferromagnétisme de

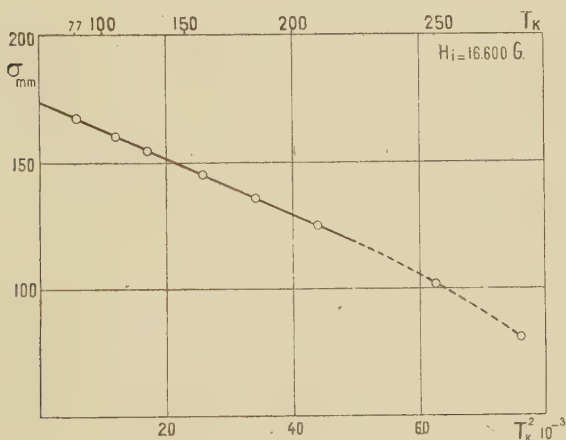


Fig. 9.

Heisenberg) ne convient pas dans l'intervalle de température étudié (au-dessus de 77° K.).

D'autre part, le rapport $\frac{\sigma_0}{\sigma_{77}}$ est le même pour les trois champs étudiés et égal à 1,038. L'extrapolation au zéro absolu peut donc être faite également avec le même coefficient pour la valeur de σ_∞ à 77° K. qui a été déterminée précédemment.

La variation en σ (en unités C. G. S.) en fonction de T_K dans un champ de 19 900 gauss est donnée dans la courbe (fig. 10). On voit que l'aimantation est plus de deux fois supérieure, à 77° K., à la plus faible qui ait été effectivement observée au voisinage du point de Curie.

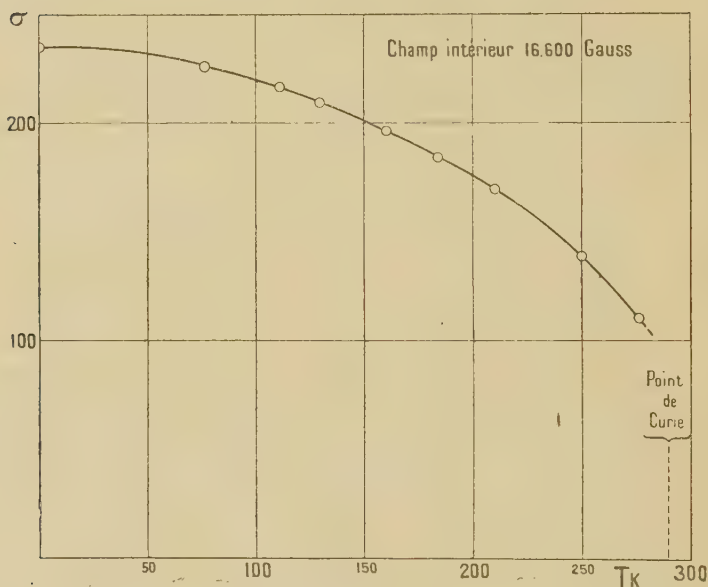


Fig. 10.

Le moment atomique du gadolinium. — L'aimantation spécifique à la saturation absolue, trouvée par les méthodes que je viens d'indiquer, atteint 253,5 unités C. G. S. ; celle du fer est égale à 221,7 (21).

Le moment atomique correspondant du gadolinium, calculé en magnétons de Weiss ⁽¹⁾ est égal à 35,4 Mw à quel-

⁽¹⁾ Rappelons que le nombre des magnétons de Weiss est le moment de l'atome gramme divisé par 1 125,5. L'emploi du magnéton de Weiss permet souvent d'exprimer le moment atomique par un nombre entier.

ques dixièmes de magnétons près, à cause des extrapolations. Il est plus de trois fois supérieur à celui du fer (11 magnétons).

« La théorie de Hund et de van Vleck attribue le moment de l'ion Gd^{+++} à la distribution électronique correspondant à l'état spectroscopique $^8S_{7/2}$. Si le moment atomique des terres rares est dû à un étage incomplet profond, le moment doit être indépendant du degré d'ionisation et, par conséquent, être aussi celui du métal.

Dans l'état $^8S_{7/2}$, comme d'ailleurs dans tous les états S, le moment orbital est nul, de sorte que le moment total est celui de 7 spins présents, soit, puisque le magnéton gramme de Bohr est égal à 5564 C. G. S. :

$$\mu_{Gd} = 7 \times 5564 = 38948 \text{ C. G. S.}$$

et en magnétons de Weiss :

$$\frac{38948}{1125,6} = 34,60,$$

nombre qui, au degré de la précision, s'accorde avec 35,40, donné par la saturation ferromagnétique » (1).

3° Le paramagnétisme du gadolinium au-dessus de son point de Curie (22).

Le gadolinium a été étudié de son point de Curie ferromagnétique ($16^\circ \pm 2$) jusqu'à 360° C. Il était comme pour les essais précédents scellé sous vide dans un tube de quartz.

Méthode de mesure des susceptibilités. — La méthode de mesure est celle de Faraday (attraction ou répulsion dans un champ non uniforme. La substance, placée dans un champ

(1) Conclusions dues à M. P. Weiss.

magnétique non uniforme, est soumise, dans la direction (x, x') du gradient du champ H , à une force :

$$f_1 = m_1 \chi_1 H \frac{\partial H}{\partial x}$$

m_1 masse de la substance,

χ_1 coefficient d'aimantation de la substance.

La mesure de f_1 , puis de la force f_2 exercée sur un corps de comparaison de masse connue placé au même point de l'espace dans le champ H , permet de calculer χ_1 .

Mesure des forces. — L'appareil employé, réalisé d'abord par Weiss et Foex (23), puis modifié pour les mesures de para et diamagnétisme par Foex et Forrer (24) comprend schématiquement :

1° Un équipage mobile horizontal soutenu par 5 fils qui réduisent ses déplacements à une translation dans la direction de la force.

2° L'équipage mobile porte à une de ses extrémités la substance, à l'autre une bobine qui se déplace dans le champ d'un aimant permanent. La compensation des forces exercées sur la substance ou sur le corps de comparaison placés au maximum d'attraction dans le champ, est obtenue par l'action de la bobine (où passe un courant I connu avec précision) sur l'aimant permanent. Les forces de compensation sont proportionnelles à l'intensité du courant I . Le rapport des forces f_1 et f_2 est donc égal au rapport des intensités des courants de compensation ; il suffit de mesurer ceux-ci. Pour obtenir une compensation exacte, il est nécessaire que la substance soit ramenée à la position qu'elle occupait en l'absence du champ ; ses déplacements sont contrôlés par la rotation d'un miroir solidaire de l'équipage mobile.

Le champ magnétique. — Pour l'entrefer utilisé (3 cm.) le champ au maximum d'attraction est de l'ordre de 6 000 gauss (pour un courant d'excitation de 60 ampères). La forme des

pièces polaires permet d'obtenir une attraction constante dans une région assez étendue autour du maximum ; on peut ainsi comparer des substances de volumes assez différents sans erreur appréciable.

La précision avec un tel appareil atteint le millième même pour les corps diamagnétiques.

L'étude thermomagnétique du gadolinium. — Le tube de quartz contenant le gadolinium, solidaire de l'équipage mobile de l'appareil, est chauffé entre les pièces polaires de l'électro-aimant par un four à résistance de nichrome refroidi extérieurement par une circulation d'eau (25).

Le repérage des températures est obtenu par les indications d'un thermocouple soudé sur une cloche d'argent, qui est fixée elle-même au four chauffant par l'intermédiaire d'isolants thermiques convenables. L'étalonnage de la cloche d'argent en température est fait préalablement par un deuxième couple, qui occupe sensiblement dans le four la même position que le gadolinium pendant les mesures de susceptibilité. Entre les points fixes utilisés, la détermination de température est obtenue par étalonnage magnétique ⁽¹⁾ (26) à l'aide de pyrophosphate de manganèse.

Pour chaque série de mesures de susceptibilité du gadolinium et de la substance étalon, la température est stabilisée à une fraction de degré.

De 87° C. à 360° C., les mesures ont été faites dans un champ de l'ordre de 6 000 gauss ; au-dessous de 87° C. jusqu'au voisinage du point de Curie, les forces mises en jeu

(1) L'étalonnage magnétique (méthode due à G. Foex) consiste à mesurer aux températures des points fixes la susceptibilité d'une substance qui suit la loi de Weis : $\chi(T - \theta) = C^{\text{te}}$. La détermination de χ (corrigé du diamagnétisme moléculaire) à deux points fixes suffit pour déterminer θ . Le thermocouple est alors étalonné à une température quelconque par une simple mesure de la susceptibilité qui donne par application de la loi de Weiss, la température absolue correspondante.

entraîneraient un courant de compensation trop élevé dans la bobine; le courant d'excitation de l'électro-aimant a été ramené de 60 ampères à 22,5 A ⁽¹⁾. Le corps de comparaison utilisé pour la mesure de susceptibilité du gadolinium est du pyrophosphate de manganèse ($P^2O^7Mn^2$), comparé antérieurement à l'eau par M. Foex avec une précision du millièrne. La susceptibilité de ce pyrophosphate est :

$$\chi_{\text{expérimental}} = 101,5 \cdot 10^{-6} \text{ à } 20^{\circ} \text{ C. } ^{(2)}$$

La variation de susceptibilité du gadolinium en fonction de la température est résumée ci-dessous (tableau V) ⁽³⁾.

TABLEAU V

Courant d'excitation de l'électro-aimant	t° C.	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$	Courant d'excitation de l'électro-aimant	t° C.	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$
60 Amp. champ de 6 000 gauss	366,7	147,7	6,770	22,5 A	96,2	746	1,340
	366,3	148,43	6,738		82,5	915,2	1,092
	336,5	162,43	6,157		66,3	1 242,7	0,8045
	214,5	272,26	3,673		56,0	1 579,0	0,6333
	198,0	296,9	3,368		46,4	2 124,0	0,471
	160,2	381,8	2,619		35,3	3 108,0	0,322
	122,5	533,2	1,875		27,4	4 797,0	0,2085
	87,5	854,3	1,170				

⁽¹⁾ Les forces exercées sur le gadolinium avec un courant de 22,5 A sont environ 7 fois moins grandes qu'avec un courant de 60 ampères.

⁽²⁾ La susceptibilité expérimentale représente la différence entre le paramagnétisme variable et le diamagnétisme constant du corps ramené à l'unité de masse.

⁽³⁾ Les corrections de diamagnétisme du support de quartz sont très faibles (de 2 o/o à 366° à 0,3 o/o à 87° C.); il n'est pas nécessaire pour le gadolinium dont la susceptibilité est très élevée de faire la correction du paramagnétisme de l'air.

La représentation des inverses de χ en fonction de la température donne, comme pour la plupart des ferromagnétiques au voisinage de leurs points de Curie une partie courbée qui s'étend jusqu'à 90° C. (fig. 11).

De 90° C. à 366° C. les points se placent très bien sur une droite dont l'intersection avec l'axe des températures donne

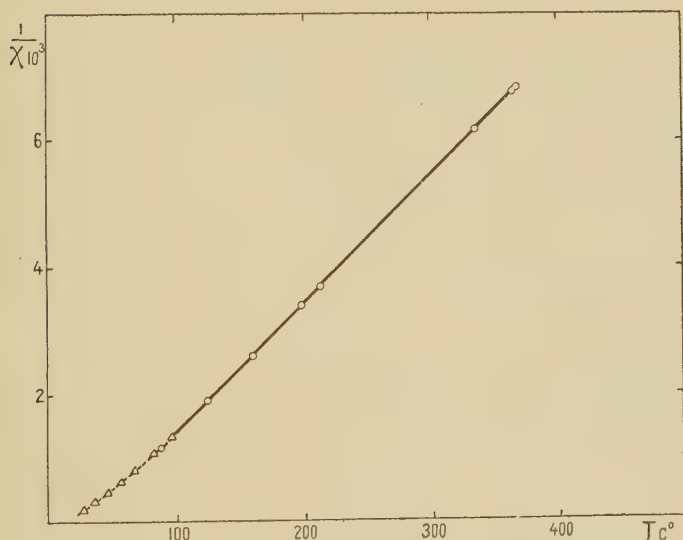


Fig. 11.

le point de Curie *paramagnétique*. Il y a lieu de relever l'axe des températures d'une faible valeur : en effet le champ démagnétisant au point de Curie ferromagnétique limite la valeur de :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{H}{\sigma}.$$

$\frac{H}{\sigma}$ dans un champ de 500 gauss est égal à 16 environ. Le point de Curie paramagnétique sera donc donné par l'inter-

section de la droite expérimentale avec une parallèle à l'axe des températures d'ordonnée

$$\frac{1}{\chi 10^3} = \frac{16}{10^3}.$$

Le point de Curie paramagnétique trouvé ainsi est à 29°5 C. soit 302°7 K. Le point de Curie ferromagnétique étant à 16° C., la différence de température entre les deux points de Curie est de 13°5.

Le moment paramagnétique du gadolinium. — L'aimantation que prennent les substances paramagnétiques est proportionnelle au champ; pour observer sur une substance paramagnétique un écart à cette loi, il faudrait soit utiliser des champs d'intensité actuellement irréalisable (plusieurs centaines de mille gauss), soit atteindre une température extrêmement voisine du zéro absolu (de l'ordre de quelques degrés K.).

L'approche de la saturation ne peut donc être obtenue expérimentalement. Le moment atomique est calculé pour les paramagnétiques à partir de la constante de Curie ⁽¹⁾.

La théorie de Langevin donne la relation :

$$\sigma^2 = 3RCM.$$

C constante de Curie,

M masse atomique du corps,

R constante des gaz,

σ moment magnétique atomique,

$\frac{\sigma}{1125,6}$ représente alors le moment atomique exprimé en magnétons de Weiss.

La constante de Curie atomique du gadolinium métallique est :

$$C_a = 7842.$$

(1) La constante de Curie représente la cotangente de l'angle que fait la droite obtenue par la représentation en $1/\chi$ avec l'axe des températures.

Le moment paramagnétique, calculé au moyen de la formule classique de Langevin, est de 39,28 magnétons de Weiss. Il est très sensiblement égal au moment déterminé très récemment pour l'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 par Cabrera : 39,25 (voir tableau I), et également très voisin de la valeur théorique de l'ion Gd^{+++} , 39,26 (27).

« Le moment calculé au moyen de la formule de Langevin est un « moment conventionnel » qui serait le moment vrai si la théorie classique sur laquelle repose cette formule était valable. En réalité, l'ensemble de données expérimentales que l'on possède actuellement impose, au moins dans les grandes lignes, la théorie quantique de Hund et de van Vleck. D'après cette théorie, le moment du gadolinium est celui de l'état spectral $^8S_{7/2}$ qui est égal pour les états S à :

$$2s\mu_B$$

où s est le nombre quantique mesurant les spins de la couche magnétique et μ_B le magnéton de Bohr.

Le calcul, par la formule de Langevin, donne pour une substance possédant le moment spectroscopique une valeur du moment égale à :

$$\mu_B \sqrt{4s(s+1)}$$

donc un moment trop fort dans le rapport :

$$\frac{\sqrt{4s(s+1)}}{2s} = \sqrt{\frac{(s+1)}{s}}$$

et puisque pour le gadolinium $s = 7/2$:

$$\sqrt{\frac{\frac{7}{2} + 1}{\frac{7}{2}}} = \sqrt{\frac{9}{7}} = 1,1326.$$

On a donc, pour le moment spectroscopique, déduit de mes mesures paramagnétiques :

$$\mu_s = \frac{39,28}{1,1326} = 34,68 \text{ magnétons de Weiss}$$

qui s'accorde remarquablement avec le moment de l'ion :

$$\mu_i = 34,60$$

et dans les limites de la précision avec le moment ferromagnétique trouvé plus haut :

$$\mu_f = 35,4 \text{ » } (1).$$

4° Les propriétés paramagnétiques, du cérium, du lanthane et du néodyme (28).

L'étude thermomagnétique des métaux cériques avait déjà été faite par Owen (*loc. cit.*) comme je l'ai indiqué et également tenté par Williams (*loc. cit.*).

Les métaux examinés par Owen possèdent une densité différente de celle qui a été calculée par Quill (28 *bis*) à partir des distances réticulaires déterminées aux rayons X. J'ai montré précédemment la concordance des densités calculées par Quill et de celles que j'ai mesurées sur le cérium, le lanthane et le néodyme préparés au cours de ce travail. Leur pureté à 1/1000^e près, déjà affirmée par les analyses chimiques et les déterminations spectrographiques, ne paraît pas contestable.

L'appareil de mesure magnétique est celui qui est décrit à propos du paramagnétisme du gadolinium.

Le four utilisé pour le chauffage du gadolinium est remplacé par un cryostat (29) parcouru par un courant d'hydrogène pur (2).

(1) Conclusions dues à M. P. Weiss.

(2) Le courant d'hydrogène permet d'éliminer la correction du paramagnétisme de l'air, importante aux basses températures ; il favorise aussi beaucoup les échanges thermiques entre le cryostat et la substance.

Le métal dont la masse est comprise entre 0 g. 5 et 1 g. est contenu dans une capsule de quartz placée à l'intérieur d'un thermomètre à résistance d'or sensible à une fraction de degré, l'ensemble solidaire de l'équipage mobile de l'appareil pénètre de 8 cm. environ dans le fond du cryostat. Le thermomètre à fil d'or a été étalonné à la température ordinaire, puis dans l'azote liquide et dans l'oxygène liquide, dont les températures d'ébullition ont été contrôlées par un thermomètre à pentane. L'interpolation entre ces points fixes est obtenue comme précédemment par étalonnage magnétique. Le corps de comparaison utilisé ici est de l'alun de chrome déshydraté $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2.\text{SO}^4\text{K}^2$ qui suit la loi de Weiss :

$$\chi(T - \theta) = C$$

avec $\theta = 7^{\circ}6$.

Le cérium, le lanthane et le néodyme ont d'abord été étudiés dans différents champs à la température de 16° .

Champ voisin de	9 300 G	7 200 G	3 000 G
Lanthane $\chi : 10^6$. .	1,185	1,19	1,21
Cérium $\chi : 10^6$. . .	17,60	17,61	17,94
Néodyme $\chi : 10^6$. .	39,51	39,55	39,48

Pour le cérium et le lanthane on constate une légère diminution de χ en fonction du champ; pour le néodyme χ est sensiblement constant et on peut conclure à l'absence de fer libre dans le métal ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Pour tous les métaux étudiés, la teneur en fer est inférieure à 0,01 o/o.

L'étude magnétique à différentes températures a été faite dans un champ constant voisin de 7 000 gauss. Les résultats sont résumés dans le tableau VI et les courbes suivantes (variation de $1/\chi$ en fonction de T_K).

Le lanthane (fig. 12) possède un paramagnétisme très faible, décroissant quand la température s'élève. Un décro-

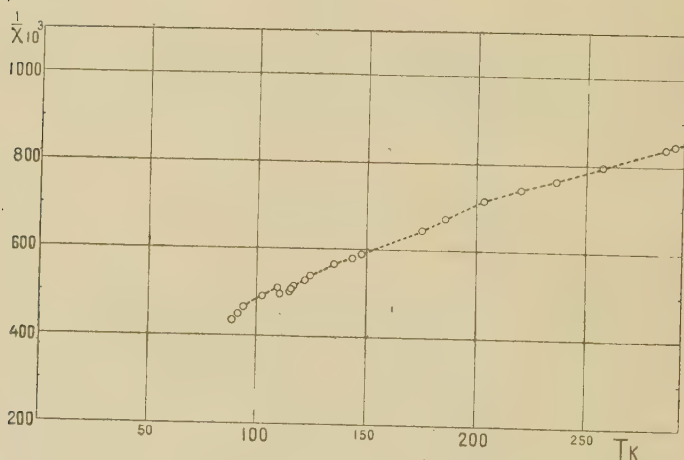


Fig. 12.

chement de la courbe correspondant à environ 2 o/o de la valeur de χ se produit à 110° K.; ce phénomène est extrêmement faible puisque le paramagnétisme du lanthane est lui-même de l'ordre de 2 unités 10^{-6} à cette température.

A basse température le cérium possède des propriétés magnétiques compliquées.

1° A 99°4 son coefficient d'aimantation passe de la valeur $53,8 \cdot 10^{-6}$ dans 3 000 gauss à $39,0 \cdot 10^{-6}$ dans 7 000 gauss (2).

(1) Il y a peut-être là, fait remarquer M. G. Foex, l'indice d'un début de ferromagnétisme dans les métaux rares.

2° Il paraît exister deux états magnétiques ; le passage de l'un à l'autre a lieu à des températures différentes à l'échauffement et au refroidissement ; la surface comprise entre les

TABLEAU VI

Lanthane			Cérium			Néodyme		
T ^K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$	T ^K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^2}$	T ^K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{10 \chi}$
88,5	2,297	435	T° descendante			79,0	349,7	286
91	2,230	448	260,5	20,10	497,5	84,9	263,1	380
93,7	2,150	465	191,5	31,63	316,2	89,0	229,7	436
102,5	2,045	489	179,0	33,82	295,7	92	205,16	487,3
109,5	1,965	509	159,2	37,09	269,6	104,1	131,2	762
110,2	2,014	496	153,0	37,99	263,2	105,2	127,0	787
114,7	1,990	502	131,5	42,70	234,2	105,7	122,1	819
115,2	1,973	507	108,0	42,32	236,3	109,5	112,1	892
116,7	1,945	514	101,0	40,90	244,5	114,5	107,4	931
122,0	1,891	529	99,0	40,6	246	165	72,4	1 380
124,2	1,859	539	85	40,65	246	170,6	69,65	1 434
135	1,766	566	T° croissante			172,5	68,64	1 457
143,5	1,727	379	98,8	39,01	256,3	205	57,23	1 747
147,5	1,700	588	111,0	37,81	264,5	245	47,7	2 100
175	1,548	646	115,3	36,99	270,3	248	46,72	2 140
185,7	1,487	672	138,5	33,69	296,8	290,5	39,57	2 525
203,5	1,400	714	149,0	32,27	310,0			
220,2	1,350	741	158,7	30,95	323,1			
236,0	1,312	762	167,0	30,0	333,3			
257,2	1,258	795	168,3	29,97	333,7			
286,0	1,193	838	176	31,66	315,8			
289,7	1,183	845	185,3	31,90	313,5			
			190	31,76	315,0			
			202,5	29,76	336			
			207,5	28,9	346			
			228,8	23,99	416,8			
			286,2	17,94	557,4			

deux courbes (fig. 13) est d'autant plus grande que les variations de température sont plus rapides ⁽¹⁾.

(1) Un des échantillons de cérium étudié par Owen (*loc. cit.*) donnait également en fonction de la température une variation anormale de la susceptibilité.

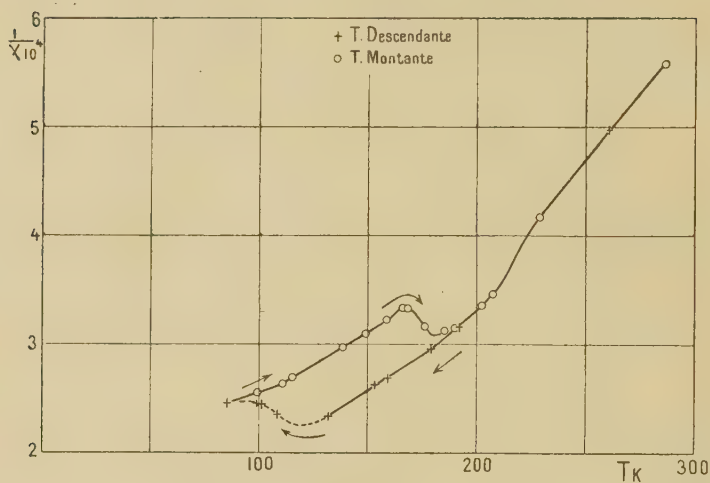


Fig. 13.

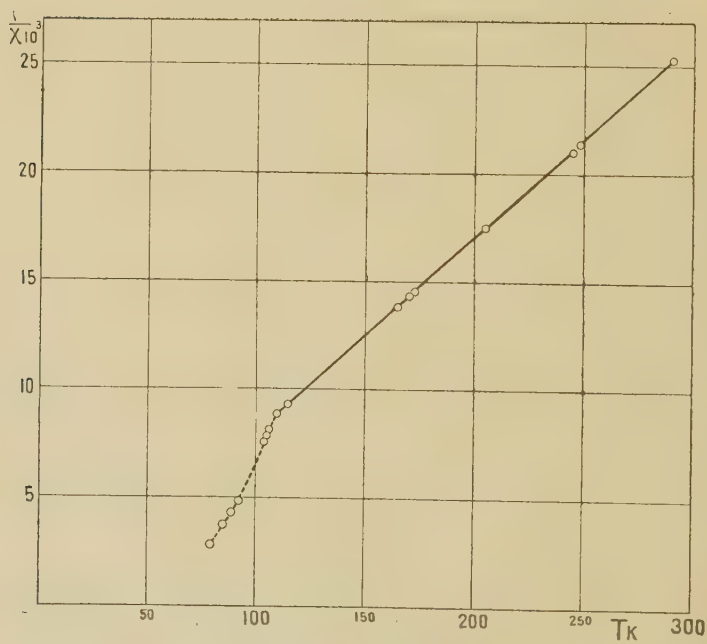


Fig. 14.

J'ai essayé de mettre en évidence dans la région de transformation un phénomène thermique ; un couple, placé dans le bloc de cérium soumis aux variations de température, au voisinage de la transformation magnétique n'indique pas de discontinuité.

Le néodyme (fig. 14) de la température ordinaire à 110° K. donne une droite parfaitement définie. Le moment calculé à partir de la constante de Curie à l'aide de la formule de Langevin est égal à 17,8 magnétons de Weiss. Le point de Curie est à $+ 10^{\circ}$ K. Après un coude brusque à 110° K. la variation paraît encore rectiligne jusqu'à 90° K. Le moment serait approximativement de 11,3 magnétons et le point de Curie pour cette deuxième droite est à $+ 70^{\circ}$ K. On observe ensuite jusqu'au point d'ébullition de l'azote (77° K.) une croissance plus lente de la susceptibilité (¹).

Il est intéressant de remarquer que le moment observé pour le métal (17,8 magnétons) est très voisin de celui qui a été mesuré par Gorter et de Haas (30) sur le sulfate hydraté $(\text{SO}_4)^3\text{Nd}^2$, $8\text{H}_2\text{O}$ (17,9 magnétons) et du nombre théorique relatif à l'ion Nd^{+++} (18,0 magnétons).

5° Le paramagnétisme et le ferromagnétisme des éléments des terres rares.

De nombreux travaux ont permis la détermination du paramagnétisme des ions trivalents des terres rares ; ils ont fourni un des arguments les plus caractéristiques pour la répartition des terres rares en deux groupes. D'autre part, l'hypothèse de l'attribution du moment atomique à un étage incomplet profond, l'étage (N4,4), a été confirmée par le bon accord des

(¹) Le néodyme examiné par M. Fallot dans l'hydrogène liquide ($20^{\circ}4$ K.) n'est pas ferromagnétique ; la courbe en $1/\chi$ s'infléchit probablement beaucoup plus vers le zéro absolu en dessous du point d'ébullition de l'azote.

moments déduits de l'observation, avec ceux que donne la théorie s'appuyant sur l'état spectral des électrons de la couche à laquelle est attribué le magnétisme.

Dans les métaux, l'emploi des électrons de valence est inconnu. On n'est pas autorisé *a priori* à admettre leur départ comme dans les sels. Si, dans la famille des terres rares, la couche extérieure était responsable du moment comme dans la famille du fer, le moment des ions ne serait pas celui des métaux ; il en est ainsi dans la famille du fer. Si, au contraire, dans les terres rares, les moments magnétiques ont leur siège dans une couche profonde, ils ne seront pas influencés par le sort des électrons de valence et le moment sera le même dans les sels et dans les métaux.

C'est bien ce que donnent les mesures paramagnétiques sur le néodyme et le gadolinium ; leurs moments atomiques à l'état métallique sont identiques à ceux de l'ion. Pour le lanthane et le cérium j'ai trouvé des phénomènes paramagnétiques propres à l'état métallique qui sont jusqu'à présent inexpliqués. Ils rentrent peut-être dans la catégorie des phénomènes cryomagnétiques.

A mentionner encore que le néodyme, outre la droite en $\frac{I}{\chi}$ et T de laquelle a été déduit le moment, présente un exemple typique du phénomène de coude, phénomène intéressant et inexpliqué à l'étude duquel M. Foex s'est particulièrement attaché.

Mais le résultat le plus intéressant de ces recherches sur les métaux des terres rares est incontestablement le *ferromagnétisme du gadolinium*. Cet élément vient ainsi augmenter d'une unité le petit nombre des trois éléments ferromagnétiques de la famille du fer. Il étend aussi la qualité ferromagnétique qui n'avait été observée que dans la famille du fer à une autre famille du système périodique, la famille des terres rares.

Contrairement à ce qui se passe pour le fer, le nickel et le

cobalt, le moment ferromagnétique déterminé par la saturation absolue, *observée* à basse température, est identique au moment paramagnétique calculé au moyen de la formule quantique de Hund et de van Vleck; l'un et l'autre sont égaux au moment de l'état spectral $^8S_{7/2}$. Ceci complète la confirmation de cette théorie et l'attribution du moment à une couche profonde.

Le moment élevé de l'élément Gd qui est celui des 7 spins a pour conséquence que, malgré sa grande masse atomique, l'aimantation spécifique du gadolinium dépasse, au point d'ébullition de l'azote, celle du fer.

Quant au moment atomique du gadolinium, il dépasse 3 fois celui du fer.

Une autre nouveauté parmi ces résultats réside en ce que le point de Curie du gadolinium se trouve à la température ordinaire, par conséquent à une température très différente des points de Curie des autres éléments ferromagnétiques.

L'étude des autres métaux, peut-être ferromagnétiques, permet d'espérer des propriétés analogues et peut-être encore plus intenses. Elle est donc du plus haut intérêt.

BIBLIOGRAPHIE

1. ST. MEYER. — *Sitzb. Ak. Wiss. Viena*, 11a. 411 (1902), 38.
2. G. URBAIN et JANTSCH. — *C. R. Ac. Sc.*, 147 (1908), 1289.
3. B. CABRERA. — *Rapp. du Conseil Solvay* (1930), 51.
4. B. CABRERA. — *Anales de la Sociedad Espanola de Fisica y Chimica*, 23 (1925), 151.
5. HUND. — *Zeit. für Physik*, 33 (1925), 361.
6. GORTER. — *Archives du Musée Teyler* [3], 7 (1933), 183.
7. CABRERA. — *Jubilé de P. Zeeman*, 25-mai 1935, 385 ; *Boletín de la Academia de Ciencias exactas, Físicas y Naturales*, n° 2 (1935), 1.
8. Mlle A. SERRES. — *Thèse Strasbourg* (1931), 83.
9. OWEN. — *Annalen der Physik*, 37 (1912), 657.
10. WILLIAMS. — *Phys. Rev.*, 29 (1927), 218.

11. M. FALLOT. — *Thèse Strasbourg*, 7.
12. G. URBAIN, P. WEISS et F. TROMBE. — *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 2132.
13. P. WEISS et R. FORRER. — *Annales de Phys.*, **12** (1929), 279.
14. P. WEISS et R. FORRER. — *Loc. cit.*
15. M. FALLOT. — *Loc. cit.*
16. P. WEISS et R. FORRER. — *Loc. cit.*
17. M. FALLOT. — *Loc. cit.*, 21. Remarque.
18. P. WEISS. — *J. de Phys.* [4], **9** (1910), 373; P. WEISS et R. FORRER. — *Ann. de Phys.*, **12** (1929), 279.
19. P. WEISS et R. FORRER. — *Loc. cit.*, 288.
20. F. BLOCH. — *Z. f. Phys.*, **61** (1930), 206.
21. P. WEISS et R. FORRER. — *Loc. cit.*, 314.
22. F. TROMBE. — *C. R. Ac. Sc.*, **201** (1935), 652.
23. WEISS et FOEX. — *J. Phys.* **5** (1911), 1, 275, 744 et 895.
24. FOEX et FORRER. — *J. de Phys.* [6], **7** (1926), 180.
25. FOEX et FORRER. — *Loc. cit.*
26. Paule CÖLLET et G. FOEX. — *J. de Phys.* [7], **2** (1931), 353.
27. HUND. — *Loc. cit.*
28. F. TROMBE. — *C. R. Ac. Sc.*, **198** (1934), 1591.
- 28 bis. L. L. QUILL. — *Z. anorg. chem.* **208**, 273, (1932)
29. Paule COLLET et G. FOEX. — *J. de Phys.* [7], **2** (1931), 290.
30. GORTER et de HAAS. — *Phys. Lab. Leiden*, 218 b. (1931), 1.

Institut de Physique de Strasbourg.
Institut de Chimie de Paris.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, Juin 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

